

**ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE UNA TÉCNICA
ELECTROANALÍTICA QUE PERMITA CUANTIFICAR LA CONCENTRACIÓN DE
ARSÉNICO(III) EN AGUAS ASOCIADAS CON LA ACTIVIDAD MINERA**



YENNY PAOLA HERNÁNDEZ HERRERA
DANIEL ALEJANDRO VARELA BUITRAGO



UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
VILLAVICENCIO

2023

**ESTABLECIMIENTO DE LOS PARÁMETROS DE UNA TÉCNICA
ELECTROANALÍTICA QUE PERMITA CUANTIFICAR LA CONCENTRACIÓN DE
ARSÉNICO (III) EN AGUAS ASOCIADAS CON LA ACTIVIDAD MINERA**

YENNY PAOLA HERNÁNDEZ HERRERA
DANIEL ALEJANDRO VARELA BUITRAGO

Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Ingeniero Ambiental

Director
JAIR ESTEBAN BURGOS CONTENTO
Ingeniero Ambiental

Codirector
ANGEL MANUEL MELENDEZ REYES
Doctor en Ciencias Químicas

UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS
FACULTAD DE INGENIERÍA AMBIENTAL
VILLAVICENCIO

2023

Autoridades Académicas

P. José Gabriel MESA ANGULO, O.P.

Rector General

P. Eduardo GONZALEZ GIL, O. P.

Vicerrector Académico General

P. José Antonio BALAGUERA CEPEDA, O. P.

Rector Sede Villavicencio

P. Rodrigo GARCIA JARA, O. P.

Vicerrector Académico Sede Villavicencio

MSc. JULIETH ANDREA SIERRA TOBÓN

Secretaria de División Sede Villavicencio

MSc. WILLIAM PEÑARANDA ZÁRATE

Decano de la Facultad de Ingeniería Ambiental

Agradecimientos

Principalmente agradecemos a Dios por hacer su voluntad en nuestro trabajo de grado y permitir que este se resolviera de la manera más amena y acorde posible. Seguidamente, agradecer a cada una de las personas que hicieron parte de la construcción y desarrollo de nuestro trabajo, iniciando con nuestro director Jair Esteban Burgos, quien entregó su conocimiento, herramientas y confianza en nosotros para consolidar este proyecto; así mismo, a la docente Andrea Sánchez y a la Universidad Politécnico Grancolombiano por abrimos sus puertas, regalarnos su asesoría y permitirnos hacer uso de sus instalaciones.

De la mano con el agradecimiento a la Universidad Santo Tomás por el apoyo brindado para asistir al V Congreso Internacional de Electroquímica, agradecemos al Doctor Ángel Meléndez, quien en mencionado evento y sin conjetura alguna, nos acogió como sus estudiantes, se dispuso a ser nuestro guía y codirector, nos abrió las puertas de su laboratorio en la Universidad Industrial de Santander (UIS) que mediante toda su experiencia y conocimiento nos asesoró constantemente hasta el final. Allí mismo, cabe agradecer enormemente al ingeniero metalúrgico Santiago Torres Bermúdez por ser nuestra mano derecha en el laboratorio y regalarnos un espacio de su tiempo para nuestro proyecto.

No menos importante, agradecemos de todo corazón a la familia de Lucero Varela y Jimmy Varela por recibirnos en sus hogares y permitirnos permanecer allí durante el desarrollo de cada una de las etapas ejecutadas en la ciudad de Bogotá y Bucaramanga, pues sin su apoyo el desarrollo de nuestro proyecto no se hubiese logrado con satisfacción.

Finalmente, agradecer a nuestros padres y familia por su apoyo, motivación y confianza en el proceso ya que, en los momentos de incertidumbre ellos fueron nuestro motor; igualmente a cada uno de los mencionados, gracias por su disposición, escucha y paciencia.

Contenido

	Pág.
Resumen	11
Abstract.....	12
Introducción.....	13
1.1. Formulación del Problema	14
2. Objetivos	15
2.1. Objetivo General	15
2.2. Objetivos Específicos.....	15
3. Antecedentes	16
4. Marco Teórico	18
4.1. Especiación química.....	18
4.2. Efectos tóxicos	18
4.3. Electroanálisis	19
4.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica.	21
4.3.2 Electrodeposición de nanopartículas metálicas.	22
4.4. Marco Legal	23
5. Metodología.....	25
5.1. Soluciones electrolíticas.....	25
5.2. Mediciones electroquímicas.....	26
5.2.1 Limpieza electroquímica del electrodo de oro.....	26
5.2.2 Modificación del electrodo de Au con partículas de Cu y Ag.....	27
5.2.3 Determinación de As(III).....	27
5.2.4 Cuantificación de As(III)	27
6. Resultados y discusión	28
6.1. Modificación de electrodo de oro.....	28
6.1.1 Comportamiento electroquímico del oro	28

6.1.2	Modificación del electrodo de oro	29
6.2.	Comportamiento electroquímico del As(III) sobre los electrodos modificados	33
6.3.	Detección de As(III) en un agua sintética modelo que simula un agua residual de la minería de oro en pequeña escala	36
6.3.1	Modificación del electrodo de Au con partículas de Cu y Ag.....	37
6.4.	Curva de calibración con el electrodo de oro modificado con partículas de cobre.....	38
6.4.1	Límite de detección.....	41
6.4.2	Límite de cuantificación	42
7.	Impacto social y humanístico	43
8.	Conclusiones	44
9.	Recomendaciones.....	45
10.	Referencias bibliográficas.....	46
11.	Anexos	53

Lista de Tablas

Pág.

Tabla 1. Marco legal que rige el enfoque del proyecto.....	23
Tabla 2. Medida de corriente ajustada para cada concentración restando la corriente de fondo (blanco) que es igual a 0,00394 mA.	40

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1. Potenciostato/galvanostato Autolab ubicado en el laboratorio de electroquímicas de la sede de investigaciones Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.	19
Figura 2. Celda electroquímica conformada por un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER), un electrodo auxiliar (EA) y una entrada de flujo de un gas inerte.	20
Figura 3. Ilustración de los fenómenos involucrados durante la nucleación metálica en varias etapas del experimento cronoamperométrico. La etapa (I) sucede antes de la reducción electroquímica, (II) se da al inicio de la reducción y (III) corresponde al crecimiento de los núcleos metálicos.	22
Figura 4. Esquema de la metodología.	25
Figura 5. Voltamperograma ($v = 100 \text{ mV/s}$) característico de un electrodo de Au inmerso en una solución $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	28
Figura 6. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV/s}$) de un electrodo de Au inmerso en una solución de sulfato de cobre $0,1 \text{ M}$ en $0,25 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	29
Figura 7. Transitorios de corriente obtenidos al suministrar los potenciales indicados en la figura sobre un electrodo de Au en una solución de sulfato de cobre $0,1 \text{ M}$ + ácido sulfúrico $0,5 \text{ M}$	31
Figura 8. Imágenes de FESEM de las partículas de cobre depositadas en la superficie del electrodo de oro de disco rotatorio por 1000 ms a un potencial de $-0,1 \text{ V vs Ag/AgCl (3 M KCl)}$	31
Figura 9. Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mV/s}$) característico de un electrodo de Au en $0,1 \text{ M}$ de nitrato de plata + $0,25 \text{ M}$ de ácido acético.	32
Figura 10. Transitorios de corriente obtenidos sobre un electrodo de oro a 6 tiempos de deposición diferentes a partir de una solución $0,1 \text{ M}$ nitrato de plata + $0,25 \text{ M}$ de ácido acético.	33
Figura 11. Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM}$ de As(III) obtenidos sobre un electrodo de Au y electrodos de Au modificado con partículas de cobre a 3 distintos tiempos de deposición, como se indica en la figura. Electrolito soporte: $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$	34

- Figura 12.** Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM}$ de As(III) obtenidos sobre un electrodo de Au y un electrodo de Au modificado con partículas de plata a 6 distintos tiempos de deposición, como se indica en la figura. Electrolito soporte: $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 35
- Figura 13.** Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM As(III)}$ en una solución $0,1 \text{ mM}$ de $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] + 0,1 \text{ M de H}_2\text{SO}_4$ 36
- Figura 14.** Picos de redisolución anódica ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM As(III)}$ en una solución $0,1 \text{ mM}$ de $\text{K}_3[\text{Fe(CN)}_6] + 0,1 \text{ M de H}_2\text{SO}_4$. Potencial de preconcentración: $-0,36 \text{ V}$; los tiempos de preconcentración son indicados en la figura. 38
- Figura 15.** Picos de redisolución anódica ($v = 100 \text{ mV/s}$) obtenidos sobre un electrodo modificado de Au con nanopartículas de Cu (depositadas durante 500 ms) para distintas concentraciones de As(III) , indicadas en la figura, en $0,1 \text{ M de H}_2\text{SO}_4$. Potencial de preconcentración: $-0,36 \text{ V}$; tiempo de preconcentración: 300 s 39
- Figura 16.** Curva de calibración obtenida con los datos de la Tabla 1. 41

Lista de Anexos

Pág.

Anexo 1. Diagrama metodológico.....	53
--	----

Resumen

La minería de oro en pequeña escala es una actividad que en Colombia se realiza frecuentemente de forma ilegal y sin control, lo que desencadena una problemática de contaminación ambiental y salud pública de gran proporción. Habitualmente para extraer oro de las rocas se efectúan procesos de cianuración, las cuales contienen generalmente minerales sulfurosos como la pirita (FeS_2) y arsenopirita ($FeAsS$), que liberan lixiviados con cantidades de As(III) y Fe(III) al medio ambiente, ocasionando altos niveles de contaminación en aguas. En pro de contribuir a cumplir con las metas de la agenda 2030 de la Organización de las Naciones Unidas para garantizar agua limpia y saneamiento, se propone el establecimiento de una técnica electroquímica como alternativa viable a la detección y monitoreo de arsénico. La estrategia que aquí se propone consiste en: (a) realizar una serie de modificaciones de un electrodo de oro con nano y micro partículas de cobre y plata, (b) determinar cualitativamente qué material de electrodo modificado permite realizar una mejor determinación de As(III) en un agua sintética modelo, que simula un agua residual de la minería de oro en pequeña escala; esto a través de la evaluación del comportamiento electroquímico del As(III), para finalmente, (c) establecer una técnica electroanalítica para cuantificar As(III) sobre el material de electrodo seleccionado. Los mejores resultados para la determinación de As(III) se obtuvieron para un electrodo de oro modificado con nanopartículas de cobre, las cuales fueron depositadas a un potencial de 0,1 V vs Ag/AgCl (3 M KCl) a un tiempo de 500 ms. El tiempo de pre concentración de arsénico que lleva a los mejores resultados fue de 120s, dando como resultado una curva de calibración con coeficiente de determinación de 0.997, un límite de detección de 0,356 ppm y un límite de cuantificación de 1,188 ppm.

Palabras claves: *desechos de la minería, drenaje ácido de mina, arsénico, cianuro, electroanálisis.*

Abstract

Small-scale gold mining is an activity that in Colombia is frequently carried out illegally and without control, which triggers a large problem of environmental contamination and public health. Usually, to extract gold from rocks, cyanidation processes are carried out, which generally contain sulphide minerals such as pyrite (FeS_2) and arsenopyrite ($FeAsS$), which release leachates with amounts of As(III) and Fe(III) into the environment, causing high levels of water pollution. To contribute to meeting the goals of the 2030 United Nations Agenda to guarantee clean water and sanitation, the establishment of an electrochemical technique is proposed as a viable alternative to the detection and monitoring of arsenic. The strategy proposed here consists of: (a) performing a series of modifications to a gold electrode with nano and micro copper and silver particles, (b) qualitatively determining which modified electrode material allows a better determination of As(III) in a model synthetic water that simulates wastewater from small-scale gold mining, this through the evaluation of the electrochemical behavior of As(III), and finally (c) establish an electroanalytical technique to quantify As(III) on the selected electrode material. The best results for the determination of As(III) were obtained for a gold electrode modified with copper nanoparticles, which were deposited at a potential of 0.1 V vs Ag/AgCl (3 M KCl) at a time of 500 ms. The arsenic pre-concentration time that leads to the best results was 120 s, resulting in a calibration curve with a determination coefficient of 0.997, a detection limit of 0.356 ppm and a quantification limit of 1.188 ppm.

Keywords: *mining waste, acid mine drainage, arsenic, cyanide, electroanalysis.*

Introducción

La minería consiste en la extracción de minerales presentes en el suelo y en el subsuelo (Ministerio de Minas y Energía, 2022), provee al mundo de gran parte de las materias primas que requieren diversos sectores productivos, de tal manera que, en 30 de los 32 departamentos colombianos se practica la minería (Agencia Nacional de Minería, 2023).

Con excepción de los yacimientos aluviales de oro (Mitchell et al., 1997), las menas de oro suelen estar asociadas a depósitos de minerales sulfurosos formadores de roca: pirita (FeS_2), pirrotita (Fe_{1-x}S), calcopirita (CuFeS_2), esfalerita (ZnS) y galena (PbS) (Tamayo et al., 2019). En varios yacimientos del mundo y en particular en Colombia, el oro se encuentra en forma de partículas de tamaño nanométrico, dispersas principalmente en sulfuros que contienen hierro: arsenopirita (FeAsS) y pirita (Bustos et al, 2011; Lázaro-Hernández, 2019; Marthur et al, 2003; Merkulova et al, 2019; Osovetsky, 2017; Rodriguez y Warden, 1993; Volkov y Sidorov, 2017); de hecho, se ha reportado que la arsenopirita contiene más oro que la pirita, y el contenido de oro en pirita aumenta con la cantidad de las impurezas de arsénico en este mineral (Fleet et al, 1993). De esta manera, la presencia de oro, arsénico y hierro-azufre en un yacimiento puede indicar una asociación pirita-oro o arsenopirita-oro (Gasparrini, 1993).

El proceso que se usa actualmente para extraer oro de sus menas es conocido como cianuración, donde el cianuro es capaz de disolver no solo el oro sino también a minerales sulfurosos como la pirita y la arsenopirita, lo que libera hacia la solución lixiviante As(III) y Fe(III) , este último en forma de ferricianuro, un anión de fórmula empírica $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, también llamado hexacianoferrato(III), y dependiendo del pH de la solución pueden existir cualquiera de los siguientes iones disueltos: AsO_3^{3-} , HAsO_3^{2-} , H_2AsO_3^- , H_3AsO_3 (Marsden y House, 2006). Por tanto, los relaves (residuos de minerales de tamaño micrométrico) que se disponen cerca del sitio de extracción metálica pueden liberar hacia el medio ambiente iones ferricianuro y arsénico(III) debido a la acción del intemperismo en los residuos mineros; esta problemática ambiental es conocida como drenaje ácido de mina (AMD, por sus siglas en inglés) y actualmente es un tema de gran preocupación debido a los impactos ambientales, eco toxicológicos y socioeconómicos (Masindi et al, 2022). En Colombia esta problemática podría acentuarse si la actividad minera aumenta y no se siguen estrictamente las regulaciones ambientales y legales.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) clasifica al arsénico como una de las sustancias más peligrosas para la salud humana (Sánchez, 2017), así mismo, la falta de una prueba que sea sencilla, aplicable en el sitio contaminado y de bajo costo sigue limitando considerablemente las posibilidades de conocer mejor el alcance y la gravedad de la contaminación del agua de bebida que contiene arsénico (OMS, 2016). La electroquímica es una técnica prometedora para detectar iones disueltos en agua por su alta sensibilidad, reproducibilidad y bajos límites de detección, que en muchos casos llega a ser de 0,05 a 0,5 $\mu\text{g/L}$ en arsénico (III); así mismo, ofrece la posibilidad de ser una técnica económica, ya que una vez desarrollado un procedimiento electroanalítico, se puede miniaturizar la celda electroquímica en un electrodo serigrafiado apto para el uso con micro volúmenes y usar un potenciostato portátil (Flórez-Suárez, 2016).

Las técnicas electroquímicas tienen una gran especificidad debido a que la detección está asociada al potencial formal del analito y el tiempo para realizar la cuantificación dura solo unos minutos. Es de resaltar que la Agencia de Protección Ambiental (EPA) reporta una técnica voltamperométrica para determinar arsénico en agua (USEPA, 2022), por lo que una técnica electroanalítica en definitiva podría cumplir como una alternativa eficaz para determinar arsénico en aguas contaminadas asociadas a la actividad minera.

Con la perspectiva de contribuir al cumplimiento del Objetivo de Desarrollo Sostenible 6, que tiene como meta “*Implementar la gestión integrada de los recursos hídricos a todos los niveles*”, esta investigación está enfocada en desarrollar un material de electrodo y establecer un procedimiento electroanalítico, basado en la modificación de un electrodo de Au con partículas metálicas, que permita cuantificar la concentración de arsénico(III) en aguas relacionadas con la problemática del drenaje ácido de mina debido a la explotación de oro asociada a los minerales pirita y arsenopirita, esto para lograr un futuro mejor y sostenible para todos (OMS, 2015).

1.1. Formulación del Problema

¿Qué parámetros son adecuados para implementar una técnica electroanalítica en la cuantificación de arsénico(III) en aguas asociadas a la actividad minera?

2. Objetivos

2.1. Objetivo General

Establecer los parámetros necesarios para implementar una técnica electroanalítica en la cuantificación de arsénico(III) en aguas asociadas con la actividad minera.

2.2. Objetivos Específicos

- Definir un procedimiento que permita la modificación de un electrodo de disco de Au con nanopartículas de Cu y Ag.
- Determinar los parámetros electroquímicos para medir As(III) sobre los electrodos modificados.
- Obtener la curva de calibración con el electrodo modificado que presente el mejor resultado.

3. Antecedentes

Colombia hace parte de los 14 países suramericanos en los que se ha reportado la presencia de arsénico en matrices ambientales, en particular en zonas relacionadas con la minería del oro y el carbón (Bundschuh, 2012). Según el Servicio Geológico Colombiano, el mineral de arsénico más común y abundante se presenta en el medio ambiente en forma de arsenopirita (Alonso et al., 2014), asimismo, es el principal mineral que aloja al oro debido a que en Colombia son frecuentes los yacimientos de tipo epitermal (Bustos et al, 2011; Lázaro-Hernández, 2019; Mathur et al, 2003; Merkulova et al, 2019; Osovetsky, 2017; Rodriguez y Warden, 1993; Volkoy y Sidoroy, 2017). De tal manera que por una tonelada de un bloque mineralizado explotado se producen 356 g de arsénico que terminan en los residuos mineros (Forero, 2020; Londoño et al, 2016). La minería aurífera de pequeña escala (MAPE) es una actividad recurrente para muchas personas en Colombia y en el mundo, debido a que proporcionan varias veces más ingresos que en actividades agrícolas. Por tanto, la MAPE lleva a incrementar las concentraciones de elementos potencialmente tóxicos en los residuos mineros como el mercurio, el plomo, el cobre, el zinc y el arsénico, además del cianuro que es usado para extraer al oro (Wongsasuluk et al., 2021).

La acción del sol, la lluvia y el viento que actúan sobre los residuos mineros llevan a la oxidación de los sulfuros (por ejemplo, la piritita y la arsenopirita), en ácido sulfúrico que se disocia en protones y iones sulfato, y a la formación de ferrocianuro de potasio en las aguas producto del drenaje ácido de mina (Parinyachet y Leepowpanth, 2015; Sampanpanish, 2018). Por tanto, el primer paso para determinar si hay un riesgo asociado con la liberación de arsénico soluble al medio ambiente es detectarlo y cuantificarlo por algún método de caracterización fisicoquímica. A diferencia del arsénico(V), el arsénico(III) se cataloga como una especie química altamente tóxica (Litter et al, 2009; Instituto Nacional de Salud (INS) & Ministerio de Salud y Protección Social (Minsalud), 2013); siendo así que desde 1997, la Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR) lo clasifica como una sustancia peligrosa de primer grado que debe ser regulada al consumo humano y en el medio ambiente, de tal modo que la OMS sugiere garantizar un límite permisible de 10 ug/L (ATSDR, 2015; OMS, 2018).

Comparativamente, la instrumentación electroquímica es de bajo costo y mucho más compacta frente a los equipos convencionales por las cuales se detecta el arsénico(III) en los

espectrómetros de llama (absorción atómica) y plasma (espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo). Esto convierte a las técnicas electroquímicas en las más promisorias para detectar arsénico en el sitio contaminado, entre estas se encuentran la Voltamperometría de redisolución anódica (ASV por sus siglas en inglés), la Voltamperometría de pulso diferencial y la Voltamperometría de onda cuadrada (Wang, 2006). En la ASV la estrategia consiste primero en pre concentrar al As(III) reduciéndolo a su forma elemental electrodo de trabajo, que generalmente es de oro, y posteriormente oxidarlo para redisolverlo a arsénico(III) (Vásquez, et al. 2019). En muestras reales de aguas contaminadas por procesos hidrometalúrgicos se puede producir alguna clase de interferencia indeseada al determinar arsénico(III), esto debido a la formación de compuestos inesperados, tal y como sucede en aguas residuales de minería (Camacho y Peña, 2020).

Se han propuesto varias alternativas para determinar electroquímicamente arsénico utilizando electrodos de oro modificados, por ejemplo, con nanopartículas de Cu y Ag. Para ellos se ha utilizado la técnica de inmersión del electrodo en un sol (suspensión coloidal) también denominada sol-gel dip coating, lo que mejora la sensibilidad de la medida (Reyes, 2021). Sin embargo, la técnica sol-gel requiere de agregar agentes complejantes como el citrato de sodio, controlar la temperatura y el pH, además de agregar un agente reductor como la hidracina para llevar las partículas coloidales a su forma metálica. Por otra parte, el grosor del recubrimiento del electrodo por dip coating varía dependiendo de la viscosidad del sol que cambia con el tiempo de envejecimiento y la humedad del medio ambiente, lo que vuelve impráctica su implementación, aunque se pueden conseguir una gran variedad de modificaciones del electrodo (Puetz, et al., 2004).

4. Marco Teórico

4.1. Especiación química

El arsénico tiene cuatro estados de oxidación (-III, 0, III, V) y puede variar su forma química según las condiciones químicas en que se encuentre, según el pH, su concentración, y la presencia y concentración de otras especies químicas. En solución acuosa suele estar enlazado con oxígeno en estado de oxidación (V) formando arsenatos; sin embargo, no es tan tóxico como el arsénico(III) o arsenito. El arsénico se encuentra de forma natural en diferentes medios, ya que su ciclo aborda la atmósfera, la hidrósfera, la litósfera y la biósfera, y se caracteriza por estar presente en procesos como la meteorización de las rocas y las erupciones volcánicas; así mismo, existe una importante contribución antropogénica de este, por medio de actividades como la minería, la fundición de metales, uso de pesticidas, combustibles fósiles, entre otros (INS & Minsalud, 2013; Rangel et al, 2015). Alrededor de un tercio de la cantidad de arsénico presente en la atmósfera corresponde a procesos naturales mientras que el resto, se relaciona con las actividades industriales (Rangel et al, 2015). En el medio ambiente el arsénico de la arsenopirita (el principal mineral del arsénico) es oxidado a arsenato; sin embargo, en la interacción suelo-agua se encuentran medios reductores como los sedimentos, en los cuales el arsenato es reducido a arsenito (INS & Minsalud, 2013; Rangel et al, 2015; Stuardo, 2020).

4.2. Efectos tóxicos

El arsénico(III) es fácilmente movilizadado en el agua a través del suelo y arrastrado a la fuentes hídricas para ser absorbido por las raíces de las plantas, haciéndolo llegar a diferentes alimentos; por tal motivo, la ingesta de arsénico(III) puede darse por consumo de agua y alimentos contaminados, que llevan a la aparición de cuadros de efectos tóxicos agudos y crónicos que se relacionan con una toxicidad sistémica al involucrar variedad de órganos del cuerpo humano. Los efectos tóxicos agudos, son aquellos que se presentan al poco tiempo (horas) de la exposición o ingesta, que normalmente ocurre de manera no intencional a una dosis única y se ve representado

a partir de fiebre, vómitos, dolor abdominal, arritmias cardíacas, diarrea e incluso la muerte (INS & Minsalud, 2013; Litter et al, 2009; OMS, 2018).

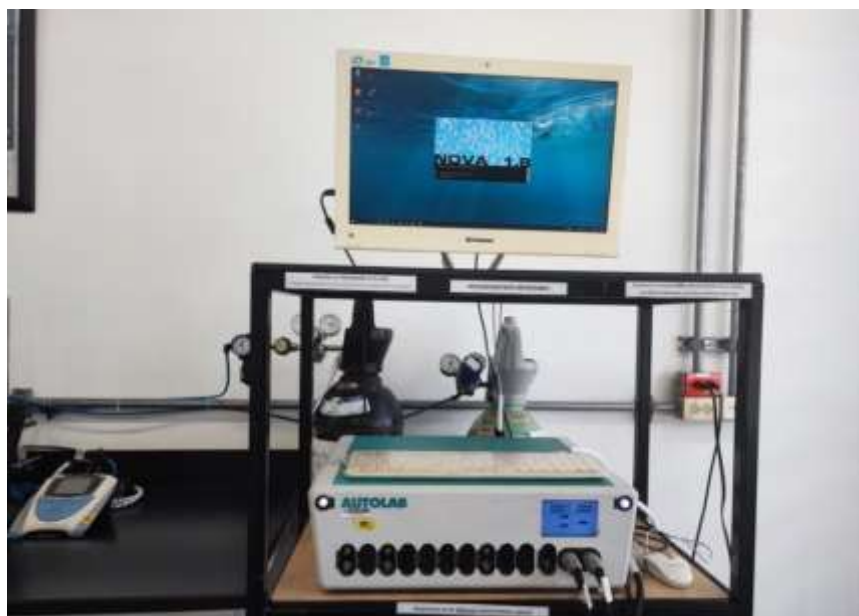
Mientras tanto, los efectos crónicos se relacionan con la ingesta de alimentos y bebidas contaminadas puesto que ocurren por una exposición prolongada a dosis altas de arsénico inorgánico durante al menos 6 meses. Se manifiestan principalmente en lesiones cutáneas como cambios de pigmentación, callosidades y diagnósticos de melanosis o queratosis. Los efectos que al pasar de los años se van desarrollando, según la dosis de exposición, corresponden a diabetes, neuropatías, enfermedades cardiovascular y cáncer, debido a que el As(III) induce anormalidades cromosómicas (INS & Minsalud, 2013; Litter et al, 2009; OMS, 2018; Londoño et al, 2016).

4.3. Electroanálisis

En la Figura 1 se muestra el instrumento base del electroanálisis, que es el encargado de suministrar un potencial constante entre el electrodo de trabajo y la solución acuosa. Las variables naturales de la electroquímica son el potencial, la corriente y el tiempo de la perturbación (Arrieta & Tarazona, 2014).

Figura 1.

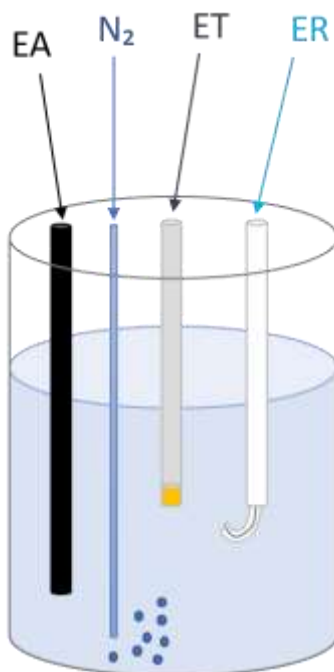
Potenciostato/galvanostato Autolab ubicado en el laboratorio de electroquímicas de la sede de investigaciones Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander.



Al potenciostato se conecta a una celda de 3 electrodos que consisten en el electrodo de trabajo (en donde se genera la medición de la reacción electroquímica en la interfase electrodo-solución), el de referencia (tiene la función de medir el potencial del electrodo de trabajo) y el auxiliar (encargado de cerrar el circuito) (Martínez, 2012). Estos electrodos van inmersos en una solución acuosa que contiene iones disueltos (un electrolito soporte y el analito) (Gómez et al, 2002), como se muestra en la Figura 2.

Figura 2.

Celda electroquímica conformada por un electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER), un electrodo auxiliar (EA) y una entrada de flujo de un gas inerte.



El electroanálisis consiste en la determinación de un analito en una celda de tres electrodos por medio de una medida de una corriente eléctrica que generalmente utiliza la técnica de voltamperometría (Zumbado Fernández, 2021). Existen varios tipos de voltamperometría en electroanálisis dependiendo de la estrategia experimental a seguir y del tipo de perturbación, así se pueden nombrar a la voltamperometría de redisolución anódica de barrido lineal (ASV), la voltamperometría de redisolución anódica de onda cuadrada (SWASV), la voltamperometría de

redisolución anódica de pulso diferencial (DPASV), y la voltamperometría de redisolución catódica (CSV) (Burgos J., 2015).

Las mediciones realizadas con un método voltamperométrico arrojan resultados del comportamiento electroquímico del analito, que en forma gráfica se conoce como voltamperograma, el cual se compone en dos ejes, el potencial como variable independiente y la corriente como variable dependiente, y es claro que dicha dependencia no solo va ligada al potencial en sí, sino al analito que esté presente en la solución de estudio y su comportamiento frente a este potencial impuesto. Cuando se presenta un proceso de transferencia de carga se registra un aumento de la corriente; sin embargo, siempre está presente una corriente de tipo capacitiva debida a la carga/descarga de la capacitancia de la doble capa eléctrica (Wang, 2006; Mitchell et al, 1997; Meléndez, 2011; Benavides et al., 2019; Hernández et al., 2016)

Para la detección de As(III) suelen utilizarse electrodos de trabajo de plata, platino y oro; sin embargo, este último ha sido el más conveniente al ser inerte y que presenta mejor interacción con el arsénico. De manera análoga, se ha evidenciado una mejora en la sensibilidad del metal al modificar el electrodo con nanopartículas metálicas, de modo tal que se obtienen pico de corriente de As(III) más simétricos y finos, promoviendo una mayor precisión en su cuantificación (Wang, 2006; Manino y Wang, 1992; Guo et al, 2017; Babar, 2019) .

4.3.1 Voltamperometría de redisolución anódica

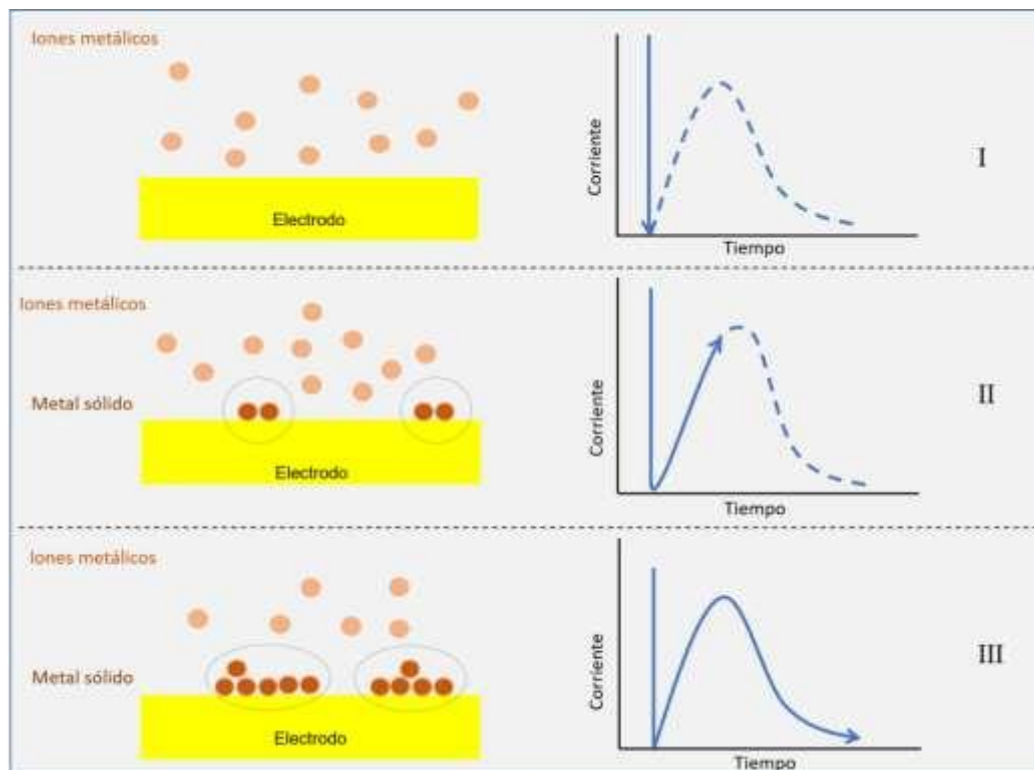
Las técnicas de voltamperometría con redisolución son unas de las más utilizadas en el campo de electroanálisis, ya que tienen una alta sensibilidad y selectividad en las mediciones gracias a su proceso de preconcentración del analito en el electrodo. Según las características de la muestra en cuestión se define el tipo de redisolución a realizar, la anódica es una de las más usadas y es la frecuentemente utilizada para la medición del arsénico. Así, el método se basa en suministrar un potencial constante lo suficientemente negativo para reducir al analito sobre el electrodo de trabajo a su estado elemental (cronoamperometría), para luego perturbar la interfase con una rampa de potencial lineal en dirección positiva (voltamperometría lineal) y redissolver al analito hacia la solución (Barón et al., 2013).

4.3.2 Electrodeposición de nanopartículas metálicas

Este proceso se genera mediante el la polarización del electrodo a un potencial lo suficientemente negativo para reducir a los iones que ese encuentran en la interfase electro-solución y así depositarlos sobre el electrodo. En los primeros instantes hay un incremento abrupto de la corriente debido a la carga de la doble capa (Vázquez et al., 2007), posteriormente hay otro incremento de la corriente, pero de menor intensidad debido a la formación de los primeros núcleos metálicos, para luego disminuir la corriente debida donde ocurre el crecimiento lateral de los núcleos metálicos para recubrir la superficie del electrodo (Grujicic y Pesic, 2001).

Figura 3.

Ilustración de los fenómenos involucrados durante la nucleación metálica en varias etapas del experimento cronoamperométrico. La etapa (I) sucede antes de la reducción electroquímica, (II) se da al inicio de la reducción y (III) corresponde al crecimiento de los núcleos metálicos.



Nota, adaptado de: (Grujicic & Pesic, 2001)

4.4. Marco Legal

Tabla 1.

Marco legal que rige el enfoque del proyecto.

Norma	Descripción	Concepto
Decreto 3930 de 2010	Reglamenta parcialmente la normativa que la antecede en cuanto a usos del agua y residuos líquidos. Artículo 20. Menciona las sustancias consideradas de interés sanitario. Capítulo IV (Artículo 38-Artículo 45). Indica los criterios de calidad admisibles en agua para cada una de las destinaciones establecidas como de consumo humano. Artículo 74. Las concentraciones para control de carga en vertimientos de las sustancias de interés sanitario.	Dentro de las sustancias establecidas como de interés sanitario se encuentra el arsénico y a lo largo de esta se enfoca en resaltar esta como una sustancia que debe controlarse y monitorearse a la hora de destinar agua para consumo humano y así mismo al hablar de vertimientos que lo posean, lo cual aporta sustento a la presente en cuanto a la sustancia de interés.
Decreto 703 de 2018	Por el que se efectúan unos ajustes al Decreto 1076 de 2015, por medio del cual se expide el Decreto Único Reglamentario del Sector Ambiente y Desarrollo Sostenible y se dictan otras disposiciones Artículo 21. Menciona los métodos de análisis de los diferentes parámetros a evaluar en agua.	Sustenta las técnicas especialmente destinadas para la detección y cuantificación de metales pesados como el arsénico, la cual corresponde al método de análisis de absorción atómica, dando pie a que el presente trabajo contribuya a desarrollar una alternativa para determinar arsénico y a relazar una innovación en el material de electrodo.

Tabla 2.*Marco legal que rige el enfoque del proyecto.*

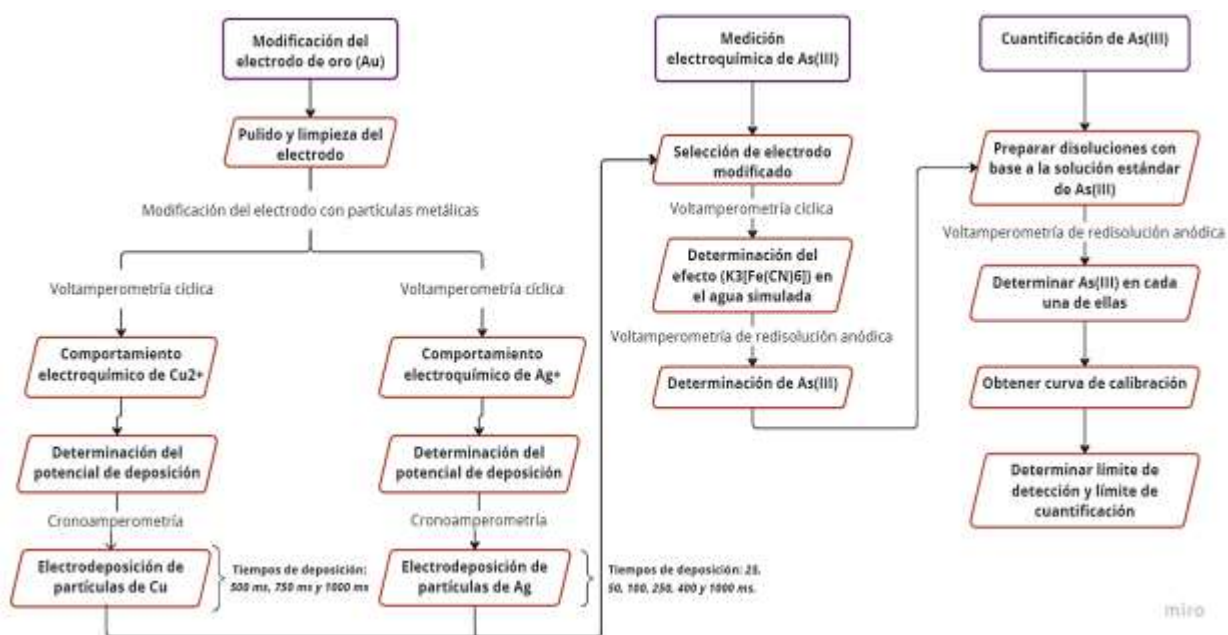
Norma	Descripción	Concepto
Resolución 2115 de 2007	Por medio de la cual se señalan características, instrumentos básicos y frecuencias del sistema de control y vigilancia para la calidad del agua para consumo humano.	De manera análoga con las anteriores, se encarga de resaltar que el arsénico es un ion que requiere de supervisión, en esencial cuando se habla de destinar agua para el consumo humano, debido a que la mayor amenaza de arsénico para la salud pública proviene del agua de bebida (OMS, 2016).
Resolución 631 de 2015	Por la cual se establecen los parámetros y los valores límites máximos permisibles en los vertimientos puntuales a cuerpos de aguas superficiales y a los sistemas de alcantarillado público y se dictan otras disposiciones. Artículo 10. Señala los parámetros fisicoquímicos a monitorear junto con los valores límites permisibles en los vertimientos puntuales de aguas residuales de minería.	Se hace énfasis en que el problema se origina en los vertimientos, especialmente de la actividad minera pues en Colombia son los principales en contaminar el medio ambiente con metales pesados y iones como el arsénico y el mercurio, los cuáles se encuentran dentro de los parámetros a monitorear y puede ser posible a partir de iniciativas e investigaciones como se plantea en la presente.

5. Metodología

La metodología planteada en la presente investigación es de tipo cuantitativo y tiene un alcance exploratorio, para lo cual se realizó un proceso secuencial y probatorio donde la recolección de datos se realizó a partir de mediciones; además, la determinación de arsénico se realizó a nivel de prueba de concepto en un sistema acuoso modelo que simula un agua residual generada por la actividad minera. En el diagrama de flujo de la Figura 4 (ver **Anexo 1**, para mejor visualización) se muestra esquemáticamente la metodología seguida en esta investigación y a continuación, la explicación de la misma:

Figura 4.

Esquema de la metodología.



5.1. Soluciones electrolíticas

Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada a temperatura ambiente (23°C) y con reactivos de grado analítico. Debido a la baja solubilidad del trióxido de arsénico (As₂O₃) en medios ácidos (Universidad Tecnológica Nacional, 2016), una solución de As(III) fue preparada disolviendo primero 1,33 g. de As₂O₃ en 2,5 mL de una solución acuosa que contenía

1.0 g. de hidróxido de sodio (NaOH) disuelto; posteriormente esta solución fue aforada a 1000 mL con la finalidad de preparar una solución de 250 ppm (1,2636 M) de As(III). Esta solución madre y ácido sulfúrico fueron utilizados para preparar una solución acuosa cuya composición final fue: arsénico(III) 1,0 mM en H₂SO₄ 0,1 M.

5.2. Mediciones electroquímicas

Una celda electroquímica convencional con capacidad de 60 mL fue utilizada para realizar las mediciones electroquímicas. El electrodo de trabajo fue de oro de disco rotatorio con un diámetro de 5 mm, el electrodo de referencia fue de plata - cloruro de plata (Ag/AgCl) lleno con un electrolito 3,0 M de KCl de la marca Metrohm, y el electrodo auxiliar fue una barra de grafito de ultra alta pureza. Todos los potenciales que se presentan en este documento están referidos al electrodo de Ag/AgCl (3 M KCl), a menos que se mencione lo contrario. Las mediciones electroquímicas se realizaron con un potenciostato/galvanostato de marca Autolab PGSTAT302N controlado con un computador mediante el software Nova 1.11. Una vez trasvasada cada solución preparada a la celda electroquímica, y antes de realizar las mediciones electroquímicas, el oxígeno disuelto en la solución fue removido a partir del burbujeo de nitrógeno de alta pureza (grado 5.0) durante 15 minutos con agitación constante usando una barra magnética.

5.2.1 Limpieza electroquímica del electrodo de oro

Es de suma importancia para la obtención de cada medida electroquímica, y en especial para la modificación de los electrodos, realizar una rigurosa preparación y limpieza de la superficie del electrodo de trabajo. Para ello, primero se pulió el electrodo de Au con tres suspensiones preparadas con alúmina fina de tres distintas granulometrías sobre un paño de pulido Buehler a 400 rpm (revoluciones por minuto) hasta obtener un acabado tipo espejo en la superficie del electrodo. Las partículas de alúmina que quedaron incrustadas en el electrodo fueron removidas en un baño de ultrasonido (37 kHz) en agua desionizada por 5 minutos. Posteriormente, se realizó una limpieza electroquímica del electrodo de Au por voltamperometría cíclica en una solución acuosa de H₂SO₄ 0,5 M, en una ventana de potencial de -0,100 V a 1,600 V iniciando el barrido en dirección positiva a una velocidad de 100mV/s, hasta obtener el comportamiento electroquímico característico del oro, tal y como fue descrito recientemente (Pinto et al, 2020).

5.2.2 Modificación del electrodo de Au con partículas de Cu y Ag

Para la deposición de partículas de Cu sobre el electrodo de Au primero se realizó un estudio de voltamperometría cíclica (100 mV/s) en una solución de Cu_2SO_4 0,1 M en 0,25M de H_2SO_4 de tal manera que, en cada experimento se cambió el potencial de inversión negativa en distintos valores, manteniendo el límite del potencial positiva en el mismo valor. A partir de este estudio se realizó otro de tipo potencioestático por la técnica de cronoamperometría suministrando distintos pulsos de potencial. Así, se estableció un potencial de deposición de Cu^{2+} 0,25 M en -100 mV vs Ag/AgCl a 3 tiempos diferentes de deposición: 500 ms, 750 ms y 1000 ms (Pinzón, 2017). Para la deposición de las nanopartículas de plata se realizó a partir de una solución de nitrato de plata (AgNO_3) de concentración 0.01 M en 0,25M de ácido acético, suministrando un pulso potencial de 86 mV vs Ag/AgCl para diferentes tiempos de deposición (25, 50, 100, 250, 400 y 1000 ms).

5.2.3 Determinación de As(III)

La detección inicial de 1,0 mM de As(III) se realizó sobre un electrodo de Au con la finalidad de establecer el tiempo de preconcentración. Para la determinación de As(III) sobre el electrodo de Au modificado con partículas de Cu o Ag primero se realizó un estudio del comportamiento electroquímico por voltamperometría cíclica en el intervalo de -460 mV a 560 mV, iniciando la perturbación de la interfase en dirección negativa, a una velocidad de 100 mV/s. La solución modelo que simula un agua proveniente de la minería aurífera fue preparada con la siguiente composición: 0,1 mM de As(III), 0,1 mM de ferrocianuro de potasio ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$) en 0,1 M de H_2SO_4 . La determinación de As(III) se realizó por voltamperometría de redisolución anódica (ASV), la cual consistió en suministrar un potencial de -360 mV durante 300 s e inmediatamente sin relajar la interfase se realizó un barrido de potencial en dirección positiva (staircase) hasta alcanzar un potencial de 560mV vs Ag/AgCl.

5.2.4 Cuantificación de As(III)

Con el fin de obtener una curva de calibración de As(III), a la solución estándar de As(III) se agregaron adiciones sucesivas de alícuotas, para un total de cinco (5), cada una de un volumen de 300 μL , de modo tal que después de cada adición se realizó la determinación por voltamperometría de redisolución anódica.

6. Resultados y discusión

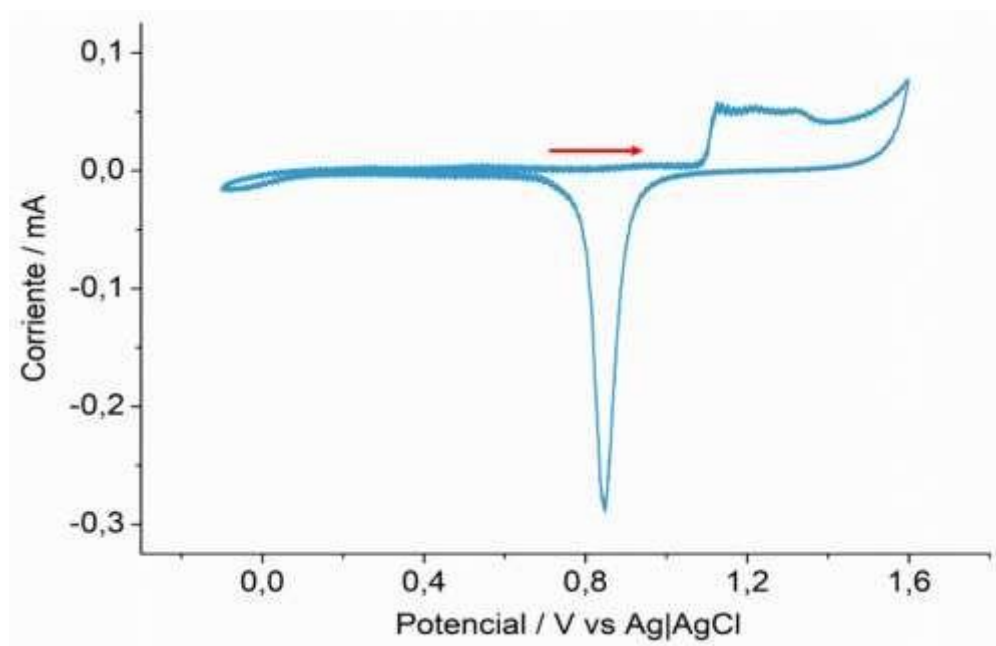
6.1. Modificación de electrodo de oro

6.1.1 Comportamiento electroquímico del oro

En la Figura 5 se muestra el comportamiento electroquímico característico de un electrodo de Au en un medio de ácido sulfúrico (Ma et al., 2013), el cual fue obtenido tras varios ciclos de oxidación/reducción en una ventana de potencial de -0.2 V a 1.7 V vs Ag/AgCl. Iniciando el barrido de potencial en dirección positiva y a potenciales cercanos a 1.1 V se registra un incremento de la corriente debido a la oxidación inicial del oro y a la adsorción de iones SO_4^{2-} , posteriormente y cerca de 1.4 V se observa un incremento progresivo de la corriente debido a la reacción de evolución de oxígeno, mientras que en el barrido inverso se observa un pico que inicia en alrededor de 1.0 V que corresponde a la reducción del óxido de oro y a la desorción de los iones SO_4^{2-} (Benck et al., 2014).

Figura 5.

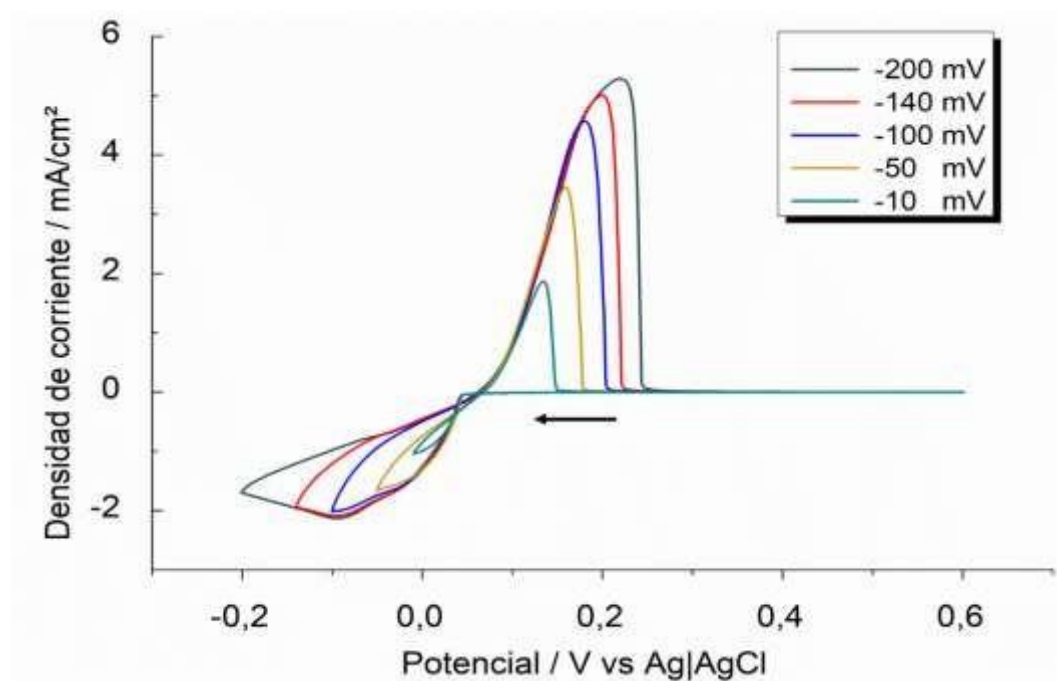
Voltamperograma ($v = 100$ mV/s) característico de un electrodo de Au inmerso en una solución 0.5 M H_2SO_4 .



En el voltamperograma de la Figura 6 se muestra el intervalo de potencial en el barrido directo donde solo se registra corriente capacitiva que es menor a 1.1 V y, por tanto, no ocurren procesos farádicos relacionados con la oxidación del oro. En esta ventana de potencial ($E < 1.1$ V) se determinó el comportamiento electroquímico del Cu(II) (más adelante dentro de esta ventana de electroactividad del oro se estudiará también el comportamiento electroquímico de la plata(I) y del arsénico(III)), esto con el propósito de determinar el potencial para realizar las modificaciones del electrodo de oro con partículas de cobre.

Figura 6.

Voltamperogramas cíclicos ($v = 100$ mV/s) de un electrodo de Au inmerso en una solución de sulfato de cobre 0,1 M en 0,25 M H_2SO_4 .

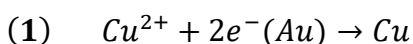


Nota: En el recuadro superior de la derecha se muestran los potenciales en los que fue invertido el potencial en el barrido directo en cada experimento.

6.1.2 Modificación del electrodo de oro

En la Figura 6 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en una solución compuesta de 0,10 M Cu_2SO_4 y 0,25 M H_2SO_4 . A continuación se describe el comportamiento electroquímico del cobre, al iniciar el barrido de potencial en dirección negativa se observa un

incremento de la corriente en 0,034 V, que se debe a la reducción de Cu^{2+} a su forma metálica (ecuación 1). Al invertir la dirección de la perturbación en los distintos potenciales mostrados en la Figura 6, y a corrientes positivas, se observa un pico de oxidación característico del proceso inverso que se muestra en la ecuación 1, el cual es denominado pico de redisolución anódica, ya que el cobre metálico se oxida a Cu^{2+} liberándose o re disolviéndose hacia la solución nuevamente (Vázquez et al., 2007).



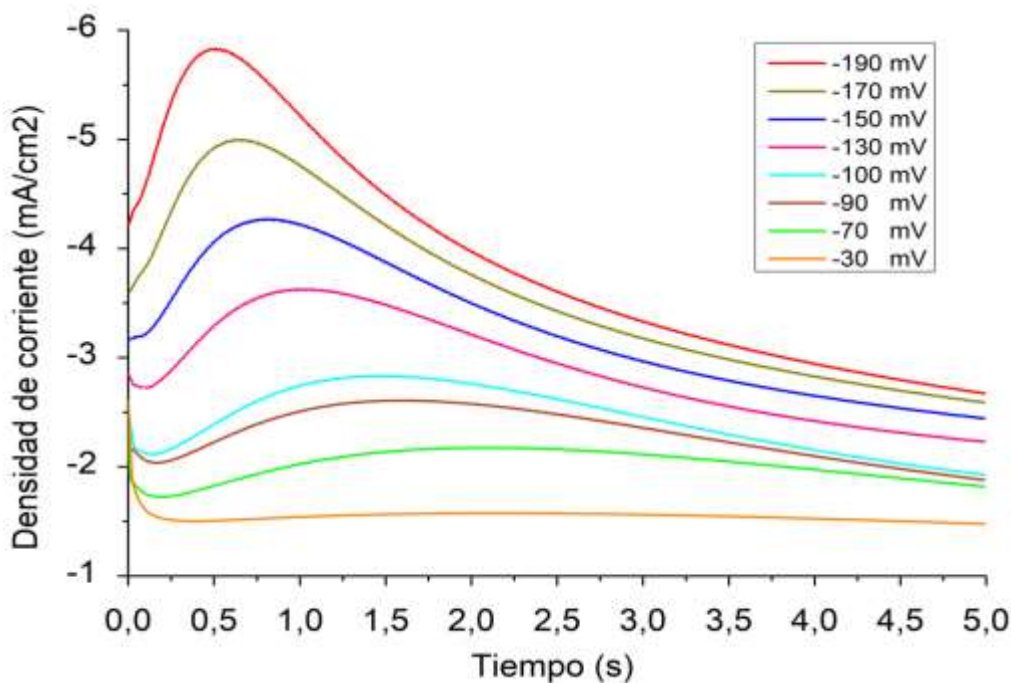
En los voltamperogramas de la Figura 6 se muestra un máximo de corriente en -0.1 V seguido de una disminución progresiva de la corriente, lo cual se debe a que el proceso se encuentra limitado por la difusión de los iones Cu^{2+} para llegar a la interfase electrodo/solución y ser reducidos (Vázquez et al., 2007). Alrededor del máximo de corriente, que es una zona de transición entre un proceso controlado por transferencia de carga ($E < -0.1$ V) y un proceso controlado por transferencia de masa ($E > -0.1$ V), se obtuvieron distintos transitorios de corriente con la finalidad de determinar el potencial a suministrar y el tiempo de duración del pulso de potencial para formar las partículas de cobre sobre el electrodo de oro.

En la Figura 7 se muestra una serie de transitorios de corriente obtenidos en el intervalo de $-0,010$ a $-0,190$ V, en los cuales se observa inicialmente un incremento de corriente hasta alcanzar un máximo, que es característico de la formación y crecimiento de núcleos metálicos que llevan a un aumento del área superficial del electrodo y consecuentemente al incremento de corriente observado (Radisic, et al., 2006). Posteriormente al máximo de corriente hay una disminución de la misma debido a que el proceso está limitado por la difusión lineal de iones Cu^{2+} hacia la interfase Au/electrolito, lo que lleva al crecimiento tridimensional de los núcleos metálicos de cobre (Grujicic & Pesic, 2001).

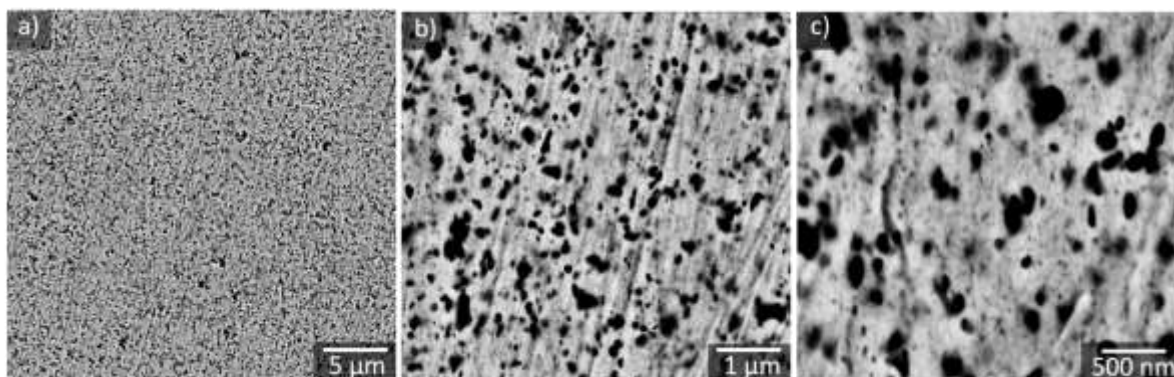
Teniendo en cuenta que la finalidad es depositar electroquímicamente partículas de cobre metálico sobre un electrodo de oro, y que el máximo de corriente se alcanza muy rápidamente, se seleccionó un potencial de $-0,1$ V y tres tiempos de deposición: (500, 750 y 1000) ms. En la Figura 8 se muestra las imágenes obtenidas con el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo para un tiempo de deposición de 1000 ms.

Figura 7.

Transitorios de corriente obtenidos al suministrar los potenciales indicados en la figura sobre un electrodo de Au en una solución de sulfato de cobre 0,1 M + ácido sulfúrico 0,5 M.

**Figura 8.**

Imágenes de FESEM de las partículas de cobre depositadas en la superficie del electrodo de oro de disco rotatorio por 1000 ms a un potencial de $-0,1$ V vs Ag/AgCl (3 M KCl).



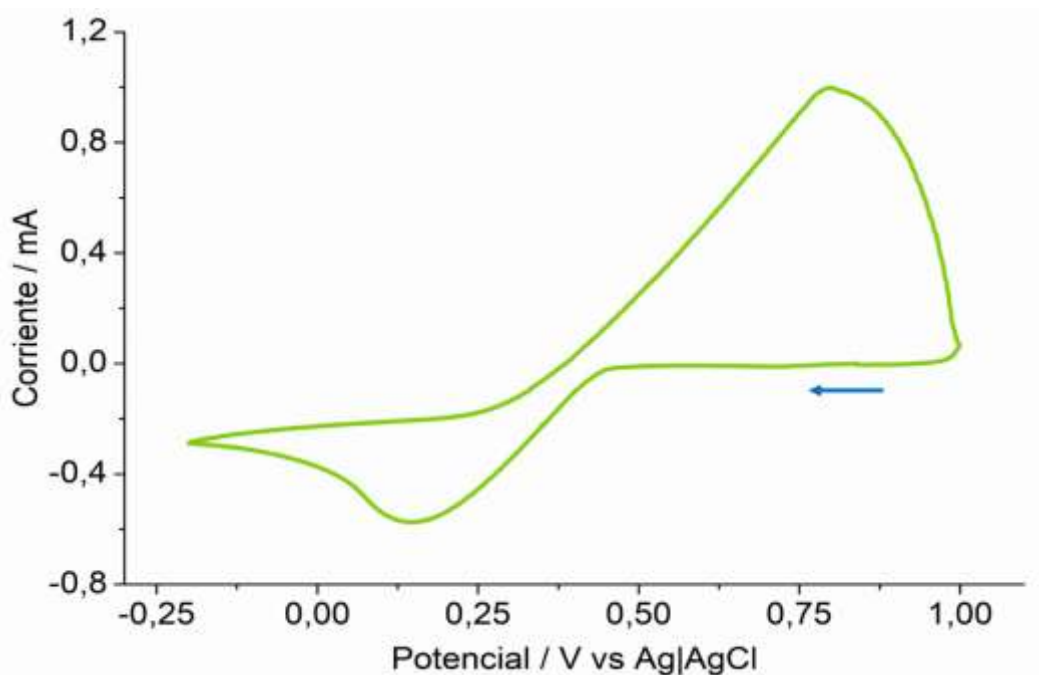
A una baja magnificación (Figura 8a) se observa que las partículas de cobre se encuentran homogéneamente distribuidas en la superficie de oro, mientras que a más altas magnificaciones (Figura 8b, c) se observa que las partículas son de forma irregular debido posiblemente a la alta

afinidad química que hay entre el oro y el cobre. En la Figura 8c se muestra que las partículas más pequeñas tienen tamaños menores que 100 nm (nanopartículas); sin embargo, una mayor cantidad de partículas son mayores que 100 nm (micropartículas). Esta variabilidad en tamaños de partícula muestra que la nucleación del oro sobre el cobre en las condiciones seleccionadas es progresiva (Radisic et al., 2006), lo que significa que al inicio de la deposición se forman unos primeros núcleos que crecen y posteriormente se forman otros núcleos.

Para establecer el potencial de reducción de la plata(I) para hacer su respectiva deposición en el electrodo de oro, se realizaron experimentos de voltamperometría cíclica en varios intervalos de potencial. En la Figura 9 se muestra un voltamperograma cíclico obtenido en el intervalo de potencial de $-0,2$ V a $1,0$ V, que es representativo del comportamiento electroquímico del electrodo de oro en $0,01$ M de nitrato de plata en $0,25$ M de ácido acético.

Figura 9.

Voltamperograma cíclico ($v = 100$ mV/s) característico de un electrodo de Au en $0,1$ M de nitrato de plata + $0,25$ M de ácido acético.

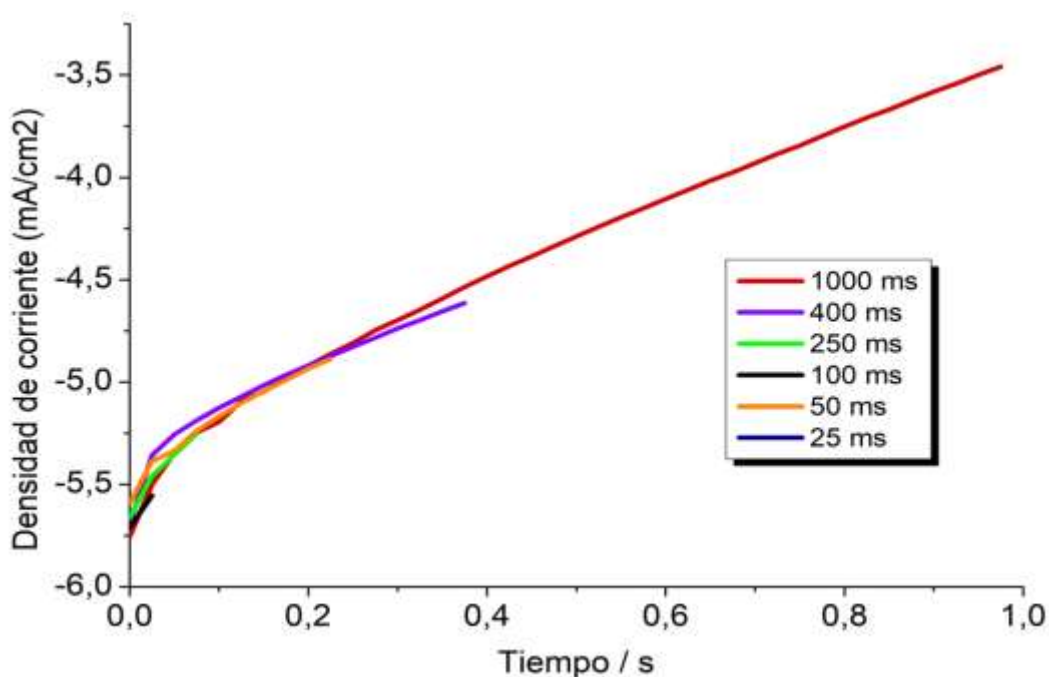


Procediendo de manera similar a como se establecieron las condiciones para electrodepositar cobre sobre oro, y teniendo en cuenta que la deposición de plata ocurre a una mayor velocidad que la de cobre (Globo et al, 2007), se seleccionó un potencial de $0,086$ V y los siguientes

tiempos de deposición: (25, 50, 100, 250, 400 y 1000) ms. En la Figura 10 se muestran los transitorios de corriente obtenidos a los distintos tiempos seleccionados.

Figura 10.

Transitorios de corriente obtenidos sobre un electrodo de oro a 6 tiempos de deposición diferentes a partir de una solución 0,1 M nitrato de plata + 0,25 M de ácido acético.

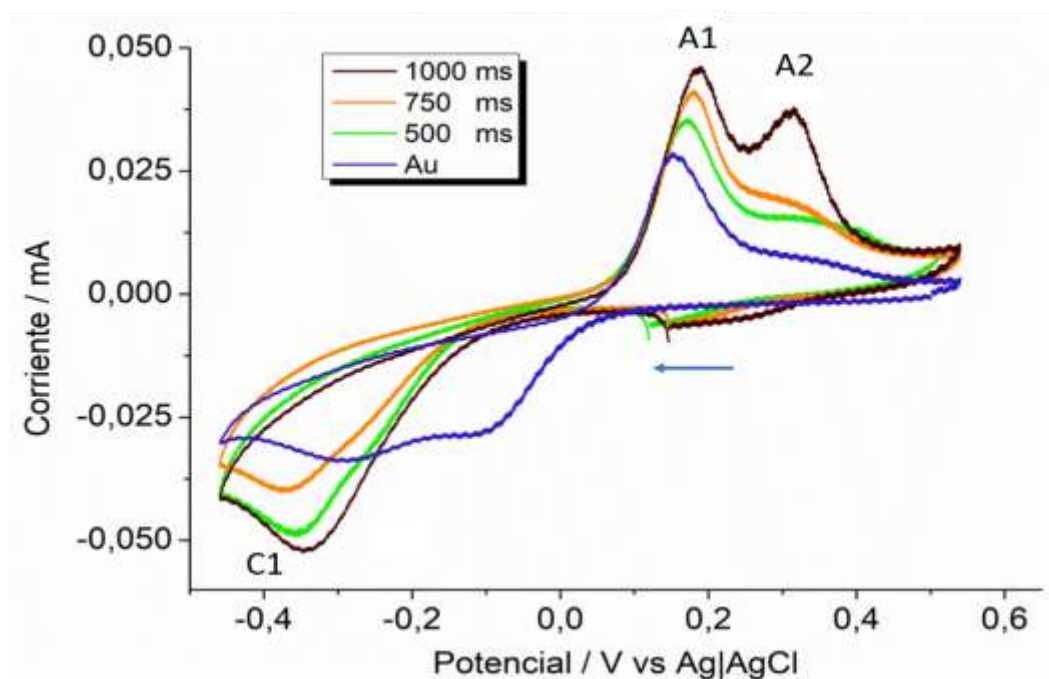


6.2. Comportamiento electroquímico del As(III) sobre los electrodos modificados

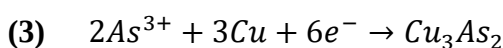
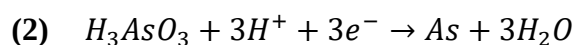
Con la finalidad de establecer la estrategia para detectar As(III) se recurrió a la voltamperometría cíclica, para ello se inició el barrido en dirección positiva, pero la respuesta en corriente de la oxidación de las partículas metálicas al iniciar la perturbación dificultó la observación de la oxidación de As(III) (no se muestran los resultados). Por tanto, de aquí en adelante se mostrará el comportamiento del As(III) cuando el barrido de potencial inicia en dirección negativa. En la Figura 11 se muestra el comportamiento electroquímico característico del As(III) sobre un electrodo de oro (Babar, 2019).

Figura 11.

Voltamperogramas cíclicos ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM}$ de As(III) obtenidos sobre un electrodo de Au y electrodos de Au modificado con partículas de cobre a 3 distintos tiempos de deposición, como se indica en la figura. Electrolito soporte: $0,1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$.



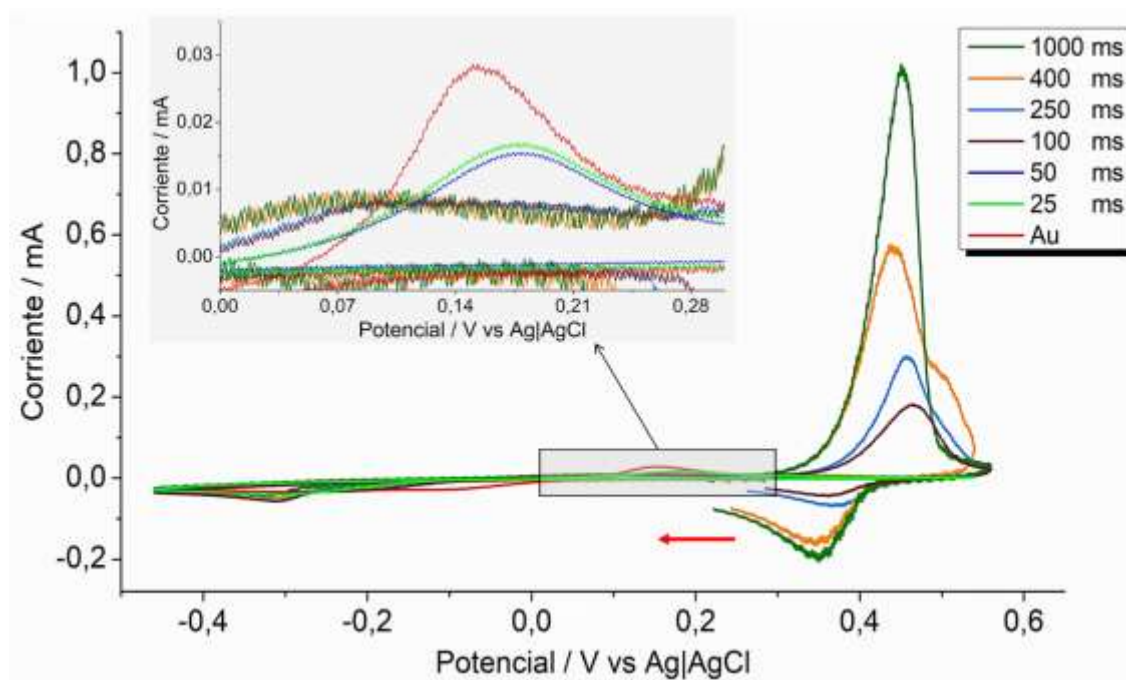
La especie química de arsenito que se forma en las condiciones experimentales estudiadas (pH 0.7) es el H_3AsO_3 , que también puede ser expresado como As(OH)_3 (Meléndez, 2011). En la Figura 11 se muestra que en los electrodos de Au modificados con partículas de Cu se presenta un proceso de reducción C1 que comienza en potenciales cercanos a $-0,1 \text{ V}$ y que puede ser descrito por la ecuación 2, después de invertir el potencial se observan dos picos de oxidación, el primero A1 está relacionado con la oxidación del As previamente formado en el barrido directo, mientras que el segundo pico A2 está relacionado con la oxidación del compuesto intermetálico Cu_3As formado en el barrido directo, según lo propuesto por Sadana (1983) (ecuación 3).



Es importante destacar que entre mayor es el tamaño y la cantidad de partículas de cobre en el electrodo modificado, que está directamente relacionado con un mayor tiempo de deposición, el pico de oxidación del arsénico A1 (también denominado pico de redisolución anódica) aumenta, lo que aumentará significativamente la sensibilidad de la medida (Reyes, 2021). Sin embargo, entre mayor es el tamaño y la cantidad de partículas de cobre en el electrodo modificado, también el pico A2 aumenta de magnitud, sobre todo para el electrodo modificado con la mayor cantidad y tamaño de partículas de cobre (tiempo de deposición de cobre de 1000 ms). Por lo anterior, el electrodo de Au modificado con partículas de cobre a un tiempo de deposición de 500 ms es la mejor elección, esto teniendo en cuenta un balance entre sensibilidad y la obtención de un pico de redisolución anódica de As(III) bien resuelto.

Figura 12.

Voltamperogramas cíclicos ($v = 100$ mV/s) para 0,1mM de As(III) obtenidos sobre un electrodo de Au y un electrodo de Au modificado con partículas de plata a 6 distintos tiempos de deposición, como se indica en la figura. Electrolito soporte: 0,1 M H_2SO_4 .

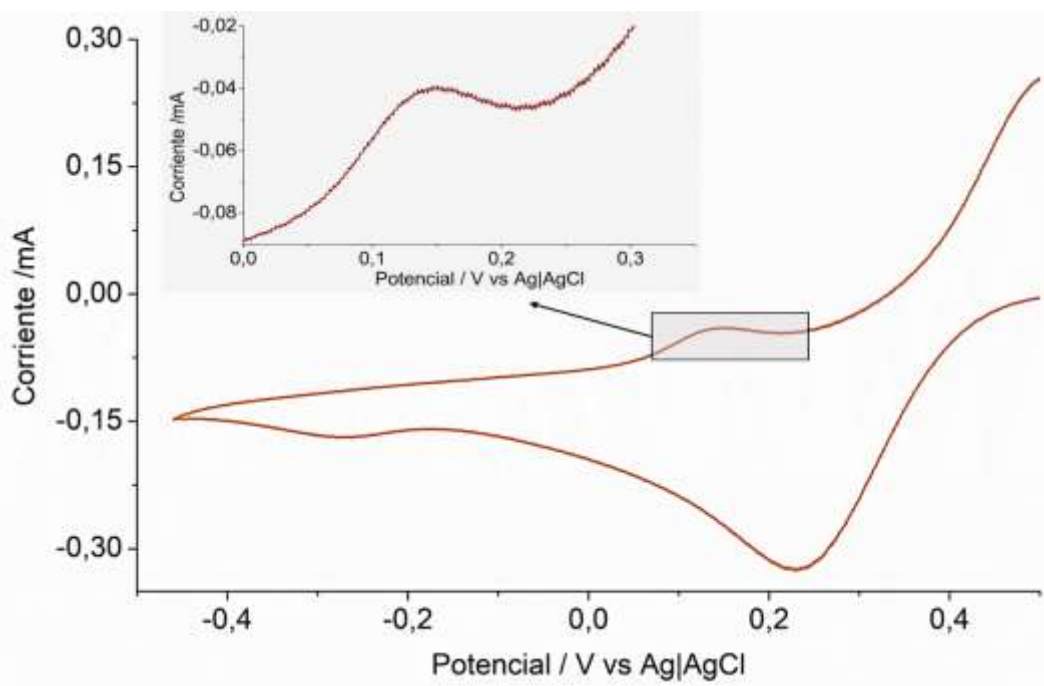


Por otra parte, se estudió el comportamiento electroquímico del As(III) sobre electrodos modificados de Au con partículas de Ag. En la Figura 12 se muestra con fines comparativos el

comportamiento del As(III) sobre un electrodo de Au sin modificar, en la ampliación de esta figura se muestra que al incrementar el tamaño de las partículas de Ag, debido a un mayor tiempo de deposición de las mismas, el pico de redisolución anódica del As(III) disminuye de intensidad hasta desaparecer, lo que indica que la presencia de Ag en el electrodo inhibe la oxidación del As elemental previamente depositado. Es importante aclarar que el pico anódico intenso que inicia en potenciales cercanos a 0,28 V corresponde a la oxidación de las partículas de plata. Por tanto, la modificación del electrodo con partículas de Ag no es apto para ser usado en la determinación de As(III).

Figura 13.

Voltamperograma cíclico ($v = 100 \text{ mV/s}$) para $0,1 \text{ mM}$ As(III) en una solución $0,1 \text{ mM}$ de $K_3[Fe(CN)_6]$ + $0,1 \text{ M}$ de H_2SO_4 .

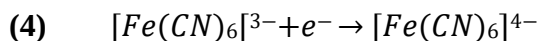


6.3. Detección de As(III) en un agua sintética modelo que simula un agua residual de la minería de oro en pequeña escala

Considerando que la problemática que se aborda en esta investigación es la determinación de As(III) en un agua residual producida por la actividades de la minería aurífera en pequeña escala,

que bien puede estar relacionada con el drenaje ácido de mina, y que los minerales que encapsulan a las menas de oro en Colombia son principalmente arsenopirita y pirita, entonces se estableció una solución modelo que se caracteriza por tener una alta concentración de Fe(III) en forma de ferrocianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$), también denominado rojo de Prusia, y un pH ácido ajustado con ácido sulfúrico, ya que los iones sulfato son el producto de oxidación de los sulfuros. Así, se preparó una solución de la siguiente composición: 0,1 mM As(III) + 0,1 mM de $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en 0,1 M de H_2SO_4 .

En la Figura 13 se muestra el comportamiento característico de la solución modelo antes mencionada sobre un electrodo de Au modificado con partículas de Cu (tiempo de deposición 500 ms). Iniciando el barrido en dirección negativa se observa un primer pico catódico asociado a la reducción de Fe(III), como se describe por la ecuación 4.



Posteriormente, se observa el pico de reducción del As(III) (ecuación 2), y después de invertir el barrido de potencial se observa el pico de redisolución anódica del arsénico y a potenciales más positivos el pico de oxidación del Fe(II) a Fe(III), que corresponde al proceso inverso de la ecuación 4. A pesar que la magnitud de corriente de este último proceso es mucho más grande en intensidad que el pico de redisolución anódica del arsénico, estos procesos se encuentran lo suficientemente separados para poder determinar al arsénico por voltamperometría de redisolución anódica.

6.3.1 Modificación del electrodo de Au con partículas de Cu y Ag

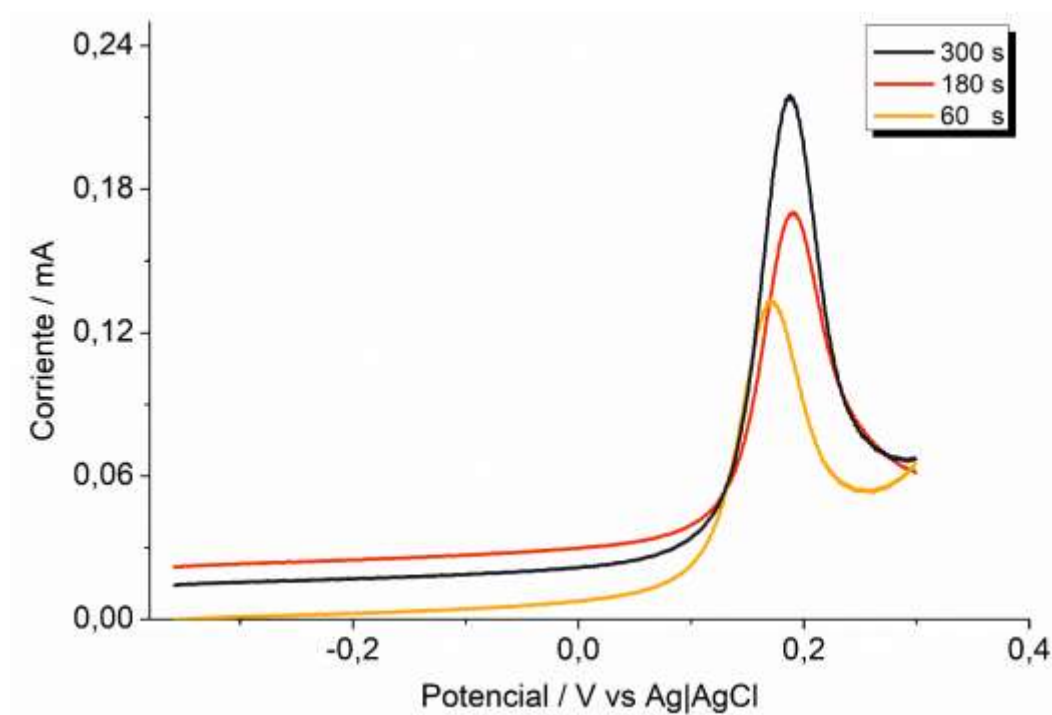
Teniendo en cuenta el comportamiento electroquímico estudiado del As(III), la mejor manera de determinarlo es a través de la técnica de voltamperometría de redisolución anódica. De esta manera, se utilizó el electrodo modificado con partículas de cobre depositadas a 500 ms. La variable que se estudió para aumentar la sensibilidad de la técnica fue el tiempo de preconcentración, que corresponde al tiempo que se polariza la interfase para depositar al arsénico en su forma elemental antes de realizar la perturbación lineal para obtener un pico de redisolución.

En la Figura 14 se muestra que se obtuvieron picos de redisolución anódica finos que, como se obtuvo cualitativamente en la voltamperometría cíclica no se traslapa el proceso de oxidación

de Fe(II) a Fe(III). Entre mayor es el tiempo de pre concentración mayor es la magnitud de la corriente del pico de redisolución (máximo del pico), por lo que un tiempo de 300 s es adecuado para realizar una determinación de As(III), ya que es un tiempo razonable para realizar una medición sin que sea muy demorada. El rasgo más evidente es que la presencia de ferrocianuro de potasio elimina el pico asociado con la oxidación de Cu_3As y que se indica en la Figura 11 como el pico A2. Esto confirma los resultados recientemente publicados por Karapa et al. (2023), que muestran que el agregar Fe(II) (aquí se usó Fe(III)) en la forma de ferrocianuro de potasio $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ elimina las interferencias asociados al cobre.

Figura 14.

Picos de redisolución anódica ($v = 100 \text{ mV/s}$) para 0,1 mM As(III) en una solución 0,1 mM de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ + 0,1 M de H_2SO_4 . Potencial de preconcentración: $-0,36\text{V}$; los tiempos de pre concentración son indicados en la figura.



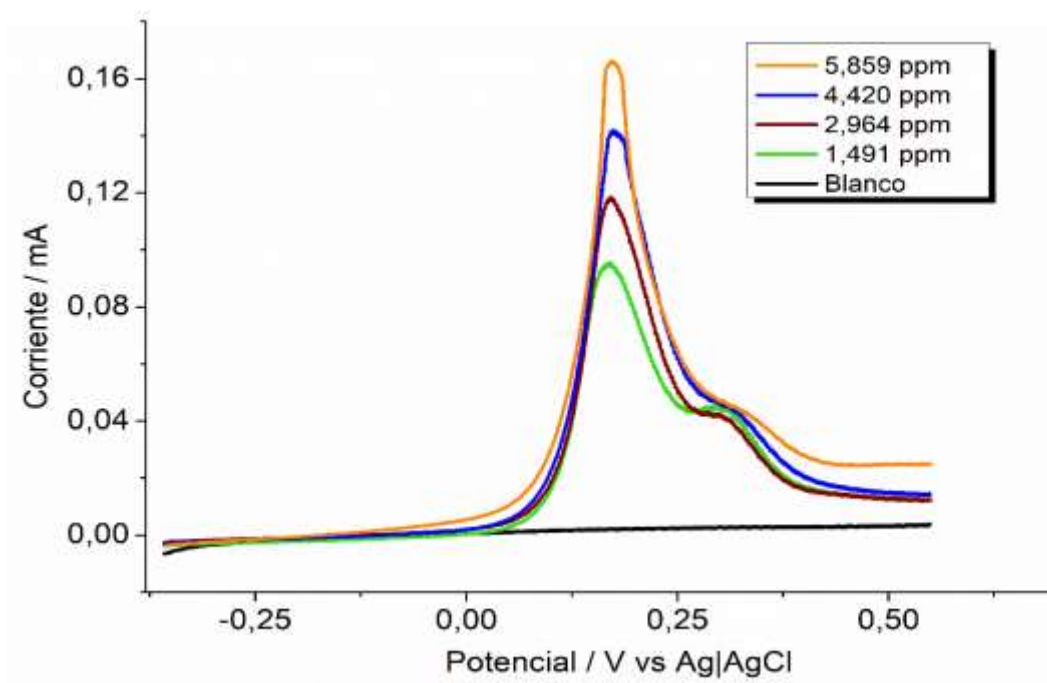
6.4. Curva de calibración con el electrodo de oro modificado con partículas de cobre

Con el objetivo de mostrar que el pico asociado a la oxidación de Cu_3As es minimizado al utilizar la técnica de voltamperometría de redisolución anódica en la cuantificación de As(III) se

realizaron determinaciones con adiciones sucesivas de As(III). En la Figura 15 se muestran las determinaciones de arsénico que se realizaron adicionando 300 μ L de una solución 250 ppm de As(III) a una solución 0,1 M de H₂SO₄.

Figura 15.

Picos de redisolución anódica ($v = 100$ mV/s) obtenidos sobre un electrodo modificado de Au con nanopartículas de Cu (depositadas durante 500 ms) para distintas concentraciones de As(III), indicadas en la figura, en 0,1 M de H₂SO₄. Potencial de preconcentración: $-0,36$ V; tiempo de preconcentración: 300s.



La concentración de As(III) se calculó teniendo en cuenta que el volumen de la solución se incrementa con cada alícuota agregada. Así, utilizando la ecuación de dilución por volumen que se muestra a continuación:

$$(5) \quad C_1 V_1 = C_2 V_2$$

donde C_1 y V_1 son la concentración y el volumen inicial, mientras que C_2 y V_2 son la concentración y el volumen final, y a partir de la concentración inicial de la solución madre de 250 ppm de As(III) descrita en la metodología, las adiciones respectivas de 300 μ L y el volumen de la

solución de ácido sulfúrico agregado a la celda electroquímica (50 mL), se despejó la concentración C_2 de la ecuación 5 para establecer la concentración final en la solución en cada adición. Es de aclarar que el volumen del cociente depende de la cantidad de adiciones en el volumen principal de la celda como se muestra a continuación:

$$C_2 = \frac{250 \text{ ppm} * 0,3 \text{ ml}}{(50 \text{ ml} + 0,3 \text{ ml})}$$

$$C_2 = 1,491 \text{ ppm}$$

En la Tabla 2 se muestran los datos de la corriente del pico de redisolución para cada concentración con la finalidad de trazar la curva de calibración, la cual se muestra en la Figura 15.

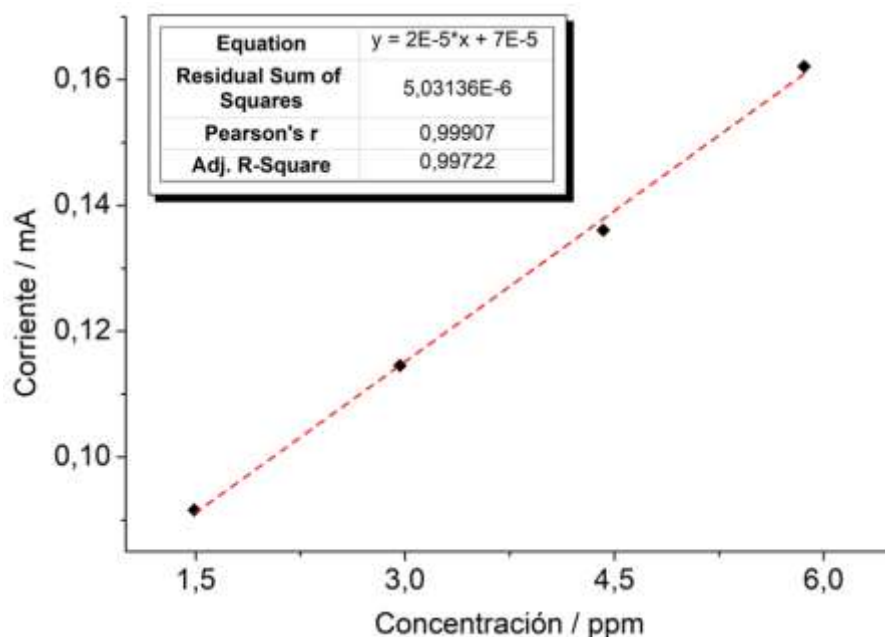
Tabla 3.

Medida de corriente ajustada para cada concentración restando la corriente de fondo (blanco) que es igual a 0,00394 mA.

Concentración (ppm)	Corriente aparente (mA)	Corriente ajustada (mA)
1,491	0,0290	0,0251
2,964	0,0420	0,0381
4,420	0,0554	0,0514
5,859	0,0677	0,0638

Figura 16.

Curva de calibración obtenida con los datos de la Tabla 1.



La regresión realizada a la curva de calibración arrojó un factor de determinación con valor 0,9981 que muestra una alta linealidad de la determinación, ya que la variación de la misma es de menos de 0,2%. A continuación, se muestran los cálculos para obtener los límites de detección y cuantificación, que corresponden a un valor de 0,356 ppm y 1,188 ppm, respectivamente. Aunque no es la finalidad de este trabajo optimizar estos valores, estos se pueden mejorar variando otros parámetros como la velocidad de barrido en la determinación del pico de redisolución, agitar el disco rotatorio a diferentes velocidades de barrido, entre otros parámetros. Además, los resultados mostrados en la Figura 15 muestran que la determinación puede mejorarse en presencia de ferrocianuro de potasio.

6.4.1 Límite de detección

$$LOD = \frac{3 * 0,0000024}{0,00002}$$

$$LOD = 0,3566 \text{ ppm}$$

6.4.2 Límite de cuantificación

$$LOQ = \frac{10 * 0,0000024}{0,00002}$$

$$LOQ = 1,1889 \text{ ppm}$$

7. Impacto social y humanístico

Una determinación efectiva y oportuna de metales pesados como el arsénico en aguas residuales de la minería, puede evitar problemas de salud por consumo de la misma en muchas comunidades rurales y urbanas que viven de esta actividad o bien se encuentran aguas abajo; además de contribuir a evaluar posibles impactos ambientales y avanzar en la investigación de alternativas más eficaces para monitoreo y control de aguas.

El método desarrollado podría ser potencialmente útil no solo para determinar arsénico(III) en aguas residuales asociadas con la minería aurífera, sino también para determinar arsénico en otros medios comunes como alimentos y suelos que pueden provocar daños similares o peores.

Este proyecto contribuye a garantizar el derecho que tienen todas las personas a un ambiente sano, así como para preservar su salud y bienestar. Indirectamente este proyecto impacta con la mejora en la calidad del agua a través de una determinación efectiva de un elemento potencialmente tóxico, sugiriendo cambios en los procesos estandarizados de voltamperometría para mejorar características de detección y cumplir con el objetivo de asegurar agua apta para el consumo humano.

8. Conclusiones

- Un método electroquímico se estableció para modificar la superficie de un electrodo de Au con partículas metálicas micro y nanométricas. La modificación con partículas de Cu aumenta la respuesta en corriente con relación a un electrodo de oro sin modificar, mientras que la modificación con partículas de Ag causa el efecto contrario. El parámetro electroquímico que se estableció para modificar el electrodo de Au fue el tiempo de deposición para cada composición del baño de deposición.
- Un método electroquímico sensible se desarrolló para la detección y cuantificación de As(III) sobre un electrodo modificado con partículas de cobre depositadas durante 500 ms, cuyo límite de detección de 0,36 ppm es equiparable al de la llama de la técnica de absorción atómica (0,12 ppm).
- La presencia de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ en el agua que modela un residuo acuoso de la minería aurífera en pequeña escala, que es asociado a la forma en que el hierro(III) y el cianuro se encuentran en los drenajes ácidos de mina, no interfiere con electroanálisis de arsénico y elimina el pico asociado a la formación del intermetálico Cu_3As , por lo que elimina la interferencia del cobre.

9. Recomendaciones

Utilizar la técnica de voltamperometría de pulso diferencial (DPV) o de onda cuadrada (SWV) para disminuir el límite de detección, a través de la disminución de la corriente capacitiva en la determinación de arsénico y, la mejora en la relación señal ruido. Esta sugerencia se hace debido a que en la investigación realizada se utilizó la técnica de voltamperometría lineal pero lo más recomendable es utilizar una técnica de pulso para minimizar la corriente capacitiva y mejorar el comportamiento de la respuesta en corriente.

Realizar un diseño de experimentos para obtener las condiciones óptimas en la determinación electroquímica de As(III), involucrando otros parámetros como la velocidad de rotación del electrodo modificado, y parámetros propios de las técnicas DPV y SWV como la amplitud del pulso de potencial, la frecuencia, y el paso de potencial. En la investigación realizada se demostró a nivel de prueba de concepto las ventajas de utilizar un electrodo modificado; sin embargo, para desarrollar las potencialidades de la técnica es necesario determinar las mejores condiciones que lleven a obtener determinaciones con mayor sensibilidad.

Investigar el mecanismo por el cual es eliminada la interferencia de Cu al estar presente en la solución acuosa el anión $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$. Esta recomendación es interesante con la finalidad de desarrollar a nivel de ciencia de los materiales un mejor material que posibilite una determinación con un nivel de detección más bajo.

10. Referencias bibliográficas

- Agencia Nacional de Minería (ANM). (22 de Febrero de 2023). *Así es nuestra Colombia minera*. Agencia Nacional de Minería: <https://www.anm.gov.co/?q=Asi-es-nuestra-Colombiaminera>
- Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR). (12 de Marzo de 2015). *Resúmenes de Salud Pública - Arsénico (Arsenic)*. ATSDR. https://www.atsdr.cdc.gov/es/phs/es_phs2.html
- Alonso, D, L., Latorre, S., Castillo, E., & Brandao, P. (2014). Environmental occurrence of arsenic in Colombia: A review. *Environmental Pollution*. 186. 272-281. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2013.12.009>
- Arrieta, A., y Tarazona, R. (2014). Multipotenciostat system based on virtual instrumentation. *Ingeniería, Investigación y Tecnología*. 15(3). 321-337. <https://www.elsevier.es/es-revista-ingenieria-investigacion-tecnologia-104-articulo-sistema-multipotenciostato-basado-instrumentacion-virtual-S1405774314703440>
- Babar, N., Saleem, K., Arsalan, M., Naeem, M., y Sohail, M. (2019). Highly Sensitive and Selective Detection of Arsenic Using Electrogenerated Nanotextured Gold Assemblage. *ACS Omega*. 4. 13645-13657 <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.9b00807>
- Baron, J., Joya, M., y Barba, J. (2013). Anodic stripping voltametry. ASV for determination of heavy metals. *Journal of physics: conference series*. doi:10.1088/1742-6596/466/1/012023
- Benavides, Y. Y., Nisperuza Ruiz, P., y Ramos Montiel, Y. (2019). Determinación de arsénico por voltamperometría de redisolución anódica usando electrodo de disco rotatorio de oro. Universidad de Córdoba. <https://es.scribd.com/document/401653695/Determinacion-de-Arsenico-Por-Voltamperometria-de-Resolucion-Anodica-Usando-Electrodo-de-Disco-Rotatorio-de-Oro>
- Benck JD, Pinaud BA, Gorlin Y, Jaramillo TF (2014) Substrate selection for fundamental studies of electrocatalysts and photoelectrodes: inert potential windows in acidic, neutral, and basic electrolyte. *PLoS ONE* 9(10): e107942. doi:10.1371/journal.pone.0107942)
- Bundschuh, J., Litter, M., Pavez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H., et al. (2012). One century of arsenic exposure in Latin America: a review of history and occurrence from 14 countries.

- Science of The Total Environment*. 429. 2-35.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.06.024>
- Burgos, J. E. (2015). Implementación de la metodología de voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV) para la determinación de mercurio total en atún enlatado [Trabajo de grado, Universidad Santo Tomás]. Repositorio <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/2562>
- Bustos, H., Oyola, D., Rojas, Y., Pérez, G., Balogh, A., & Cabri, L. (2011). Quantification of refractory gold in grains of pyrite and arsenopyrite from the "El Diamante" gold mine in Nariño-Colombia. *Tumbaga*. 1(6), 153–164.
<https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/3944257.pdf>
- Camacho, A. G., y Peña, S. F. (2020). Validación del método voltamperométrico de redisolución anódica para determinar arsénico en aguas de procesos hidrometalúrgicos en el cantón portovelo. [Trabajo de grado, Universidad Técnica de Machala]. Repositorio <http://repositorio.utmachala.edu.ec/handle/48000/16303>
- Fleet, M.E., Chrysosoulis, S.L., MacLean, P.J., Davidson, R., y Weisener, G. (1993). Arsenian pyrite from gold deposits: Au and As distribution investigated by SIMS and EP, and color staining and surface oxidation by XPS and LIMS. *Canadian Mineralogist*, 31, 1–17.
<https://i2mconsulting.com/clients/tailings-ponds-research/Arsenian%20pyrite%20from%20gold%20deposits1.pdf>
- Flórez-Suárez, M. A. (2016). Desarrollo de un electrodo de pasta de carbono modificado con un mineral colombiano para su aplicación en la detección de Cu(II) en aguas contaminadas [Tesis de pregrado no publicado]. Universidad Industrial de Santander
- Forero, J. (2020). Minería y Salud. *Revista Encuentros*. 01. 7-9.
- Gasparrini, C. (1993). *Gold and other precious metals: From ore to market*. Berlin: Springer-Verlag. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77184-2>
- Globa, P. G., E.A.Zasavitsky, V. G.Kantser, S. P.Sidelinikova, y A. I.Dikusar (2007). Kinetics of electrodeposition of silver and copper at template synthesis of nanowires. *arXiv: Mesoscale and Nanoscale Physics*. <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/0707/0707.0749.pdf>

- Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (2002, marzo). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51(1), 18-27.
https://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005
- Grujicic, D., y Pesic, B. (2001). Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. *Electrochimica Acta*. 47. 2901-2912. [http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00161-5](http://dx.doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00161-5)
- Guo, Z., Yang, M., & Huang, X.-J. (2017). Recent developments in electrochemical determination of arsenic. *Current Opinion in Electrochemistry*, 3(1), 130-136.
- Hernández, C., Álvarez, P., y Zapa, J. (2016). Técnicas analíticas para el control de contaminación ambiental. *Ciencia UNEMI*. 9(20), 118-131.
<https://www.redalyc.org/pdf/5826/582663826016.pdf>
- Instituto Nacional de Salud (INS); Ministerio de Salud y Protección Social (Minsalud). (2013). *Perfil de riesgo de Arsénico en Colombia*.
<https://www.ins.gov.co/Direcciones/Vigilancia/Publicaciones%20ERIA%20y%20Plaguicidas/PERFIL%20ARSENICO%20EN%20ARROZ.pdf>
- Karapa, A., Kokkinos, C., Fieldenb, P., Baldockb, S., Goddardc, N., y Economou, A. (2023). Supervisión voltamperométrica rápida de trazas As(III) utilizando sensores desechables moldeados por inyección en una configuración portátil. *Revista de química electroanalítica*. 929.117-126. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.117126>
- Lázaro-Hernández, K.V. (2019). A deep eutectic solvent as an alternative to cyanide leaching for refractory gold in grains of arsenopyrite. [*Tesis de maestría, no publicada*]. Universidad Industrial de Santander
- Litter, M. I., Armienta, M. A., & Farías, S. S. (2009). IBEROARSEN Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *CYTED*.
https://paginas.fe.up.pt/~cigar/html/documents/Monografia2_000.pdf
- Londoño, L, F., Londoño, P, T., Muñoz, F, G. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología en el sector agropecuario e industrial*. 14(2). 145-153. DOI:10.18684/BSAA(14)145-153
- Ma, W., Ying, YL., Qin, LX. (2013). Investigating electron-transfer processes using a biomimetic hybrid bilayer membrane system. *Nat. Protoc.* 8. 439–450.
<https://doi.org/10.1038/nprot.2013.007>

- Manino, S., y Wang, J. (1992). Electrochemical methods for food and drinks analysis. *Electroanalysis*, 4(9), 835-840. Retrieved 2022, from <https://www-scopus-com.craiustadigital.usantotomas.edu.co/record/display.uri?eid=2s2.084987592430&origin=resultslist&sort=plff&src=s&sid=4bf71f61c6dbaaf3974c926f4516a80f&sot=b&sdt=cl&cluster=scopubyr%2c%221992%22%2ct&sl=38&s=TITLEABS-KEY%28electroanal>
- Marsden, J. O., y House, C. L. (2006). The chemistry of gold extraction. *Littleton: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.* 39(3). 138. 10.1007/BF03215543
- Masindi, V., Foteinis, S., Renforth, P., Ndiritu, J., Maree, J., Tekere, M., & Chatzisyneon, E. (2022). Challenges and avenues for acid mine drainage treatment, beneficiation, and valorisation in circular economy: A review. *Ecological Engineering*. 183. <https://doi.org/10.1016/j.ecoleng.2022.106740>
- Mathur, R., Ruiz, J., Herb, P., Hahn, L., y Burgath, K. P. (2003). Re-Os isotopes applied to the epithermal gold deposits near Bucaramanga, northeastern Colombia. *Journal of South American Earth Sciences*, 15(7), 815–821. [http://dx.doi.org/10.1016/S0895-9811\(02\)00126-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0895-9811(02)00126-8)
- Meléndez, A. M. (2011). Estudio fisicoquímico de los sulfosales isoestructurales Ag_3AsS_3 (proustita) y Ag_3SbS_3 (pirargirita) en soluciones de cianuro: extracción de plata [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana]. <https://bindani.izt.uam.mx/concern/tesiuams/5h73pw269?locale=es>
- Merkulova, M., Mathon, M., Glatzel, O., Rovezzi, M., Batanova, V., Marion, P., Boiron, M.-C., y Manceau, A. (2019). Revealing the chemical form of “invisible” gold in natural arsenian pyrite and arsenopyrite with high energy-resolution X-ray absorption spectroscopy. *CS Earth and Space Chemistry*. <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acsearthspacechem.9b00099>
- Ministerio de Minas y Energía. (2022). Transformación Minera. Ministerio de Minas y Energía: <https://www.minenergia.gov.co/es/misional/transformaci%C3%B3nminera/#:~:text=La%20miner%C3%ADa%20es%20una%20actividad,m%C3%A1s%20antiguas%20de%20la%20humanidad>

- Mitchell, C.J., Evans, E.J., Styles, M.T. (1997) A review of gold particle-size and recovery methods. *Nottingham, UK, British Geological Survey*, <https://core.ac.uk/download/pdf/58474.pdf>
- Organización Mundial Salud (OMS). (25 de septiembre de 2015). *Objetivos de Desarrollo Sostenible*. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/>
- Organización Mundial Salud (OMS). (2016). *Mitigación de los efectos del arsénico presente en aguas subterráneas*. https://apps.who.int/gb/ebwha/pdf_files/EB118/B118_14-sp.pdf
- Organización Mundial Salud (OMS). (2018, February 15). *Arsénico*. <https://www.who.int/es/news-room/fact-sheets/detail/arsenic>
- Osovetsky, B. (2017). *Natural Nanogold*. Serie Springer Mineralogy. Springer Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-59159-9>
- Parinyachet, S., y Leepowpanth, Q. (2015). A study of residual cyanides and potential stabilities in tailings storage facility of gold mining operation. *Applied Environmental Research*. 37(1), 11–18. <https://doi.org/10.14456/aer.2015.5>
- Pinto, S., Pinzón, E., Meléndez, A., Mendez-Sanchez, S., y Miranda, D. (2020). Electrode cleaning and reproducibility of electrical impedance measurements of HeLa cells on aqueous solution. *Rev. Acad. Colomb. Cienc. Ex. Fis. Nat.* 44(170). 257–268. doi: <http://dx.doi.org/10.18257/raccefyn.919>
- Puetz, J., Aegerter, M. A. y Mennig, M. (2004). Dip Coating Technique. Sol-gel technologies for glass producers and users. *Springer*: pp 37–48.
- Radisic, A., Vereecken, P., Searson, P., Ross, M. (2006). The morphology and nucleation kinetics of copper islands during electrodeposition. *Surface science*. 600(9). 1817-1826. doi:10.1016/j.susc.2006.02.025 [10.1016/j.susc.2006.02.025](https://doi.org/10.1016/j.susc.2006.02.025)
- Rangel, E; Montañez, L., Luévanos, M & Balagurusamy, N. (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación. *Terra Latinoamericana*. 33(2). 103-118. <https://www.scielo.org.mx/pdf/tl/v33n2/2395-8030-tl-33-02-00103.pdf>
- Reyes, J. (2021). Cuantificación electroquímica de arsénico en agua mediante uso de un electrodo de oro modificado con nanopartículas metálicas [Tesis de pregrado, Universidad Nacional

- Mayor de San Marcos]. Repositorio.
<https://cybertesis.unmsm.edu.pe/handle/20.500.12672/17355>
- Rodríguez, C., y Warden, A. J. (1993). Overview of some colombian gold deposits and their development potential. *Mineralium Deposita*, 28(1), 47–57.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00199009>
- Sadana, R. S. (1983). Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse cathodic stripping voltaammetry ad a hanging mercury drop electrode. *Analytical Chemistry*. 55(2). 304-307. doi:10.1021/ac00253a028
- Sampanpanish, P. (2018). Arsenic, manganese, and cyanide removal in a tailing storage facility for a gold mine using phytoremediation. *Remediation*. 28: 83–89.
<https://doi.org/10.1002/rem.21563>
- Stuardo, V, A. (2020). Diferenciación y determinación de especies orgánica (DMA y MMA) e inorgánicas de arsénico en algas *Porphyra columbina* y *Durvillaea* antártica por HG-AAS para biomonitorización ambiental [Tesis de maestría, Universidad de Chile]. Repositorio.
<https://repositorio.uchile.cl/handle/2250/181551>
- Unites States Environmental Protection Agency (USEPA). (15 de Noviembre de 2022). Chemical Contaminant Rules | USEPA. Retrieved May 9, 2022, from US Environmental Protection Agency: <https://www.epa.gov/dwreginfo/chemical-contaminant-rules>
- Universidad Tecnológica Nacional. (2016). Jornadas de Taller de distribución, determinación y remoción de Arsénico en aguas. Editorial. EdUTecNe.
- Vásconez, M., Manciatì, C., Lenys, F., & Espinoza Montero, P. J. (2019, Enero). Validación de un método para la determinación de arsénico en muestras de agua mediante voltamperometría de redisolución anódica. *Revista Técnica de la Facultad de Ingeniería de la Universidad del Zulia*, 12(1), 26-34. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=605766254005>
- Vazquez, J; Arenas, G. Vázquez, A.M. Meléndez, y I. González. (2007) The effect of the Cu²⁺/Cu⁺ step on copper electrocrystallization in acid noncomplexing electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* 154 D473–D481. DOI: 10.1149/1.2755873
- Volkov, A. V., y Sidorov A. A. (2017). Invisible gold. *Herald of the Russian Academy of Sciences*. 87(1) 40–48. <https://link.springer.com/article/10.1134/S1019331617010051>
- Wang, J. (2006). *Analytical electrochemistry*. 3a ed. Jhon Wiley.

- Wongsasuluk P, Tun AZ, Chotpantarat S, y Siriwong W. (2021). Related health risk assessment of exposure to arsenic and some heavy metals in gold mines in Banmauk Township, Myanmar. Sci. Rep. 11(1):22843. doi: 10.1038/s41598-021-02171-9.
- Zumbado Fernández, H. (2021). Análisis instrumental de los alimentos (Editorial Universitaria (Cuba) ed.). Editorial Universitaria.

11. Anexos

Anexo 1. Diagrama metodológico.

