

PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y NATURALES
ESCUELA DE CIENCIAS QUÍMICAS

Determinación de Cd(II) y As(III) en Partículas de Hollín de Motor de Combustión Interna
Mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica.

Disertación previa a la obtención del título de Licenciada en Ciencias Químicas con Mención
En Química Analítica

DIANA CAROLINA LOAIZA MOYA

Quito, 2020

Quito, 27 de julio de 2020

Sr. Abg.

Jorge Calle Delgado

**SECRETARIO ABOGADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS
Y NATURALES**

Presente.-

De mi consideración:

Certifico que la Disertación titulada “Determinación de Cd(II) y As(III) en Partículas de Hollín de Motor de Combustión Interna Mediante Voltamperometría de Redisolución Anódica” previa a la obtención del título de Licenciada en Química Analítica de la Srta. DIANA CAROLINA LOAIZA MOYA, ha sido concluida de conformidad a las normas establecidas y el documento ha sido revisado tanto por mi como por los otros dos lectores, Dr. Patricio Espinoza y Dra. Lenys Fernández, por lo tanto, puede ser presentada para la calificación correspondiente.

Atentamente



M.Ing. David Chuquer Sola

Docente Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Director de Disertación

DEDICATORIA

A mi familia,
Margarita, Enrique y Emilia

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios por bendecirme con la vida, por haberme dado la sabiduría y la fortaleza para que fuera posible alcanzar este triunfo. Agradezco a la familia, por el apoyo y comprensión. Un agradecimiento especial a mi hermana, Emilia, por ser mi ejemplo a seguir, a mi padre, Enrique, por la paciencia durante este largo trabajo, por darme tiempo para ayudarme cuando lo necesité, agradezco a mi mamá por estar a mi lado incondicionalmente, por levantarme cada vez que caigo y por el enorme esfuerzo que ha hecho durante todo este tiempo.

A mis profesores, por el apoyo y las enseñanzas tanto académicas como de vida. A mi director de tesis M. Ing. David Sebastián Chuquer Solá que me ayudó con mucha paciencia a culminar de manera exitosa el presente trabajo de titulación, también a Dr. Patricio Espinoza y el Laboratorio de Electroquímica que me guiaron en el desarrollo experimental proporcionándome el uso de los equipos, reactivos, etc. Al Ing. Luis Carrión y su equipo de trabajo de la Universidad de la Fuerza Armadas por facilitarme el uso del banco de pruebas del Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica.

Finalmente quiero agradecer a mis amigos, a los que llegaron y se quedaron, así como también a los que se fueron, especialmente a Alexandra, Dominique y Daniela.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICATORIA	4
AGRADECIMIENTOS	5
TABLA DE CONTENIDOS.....	6
LISTA DE TABLAS.....	10
LISTA DE FIGURAS	11
LISTA DE ANEXOS	14
RESUMEN.....	15
ABSTRACT	16
INTRODUCCIÓN	17
CAPITULO I.....	19
1.- MARCO TEÓRICO	19
1.1 Hollín.....	19
1.2 Diésel.....	20
1.3 Motor de Combustión Interna	20
1.4 Importancia del análisis de la composición de hollín.....	21
1.5 Metales Pesados.....	22
Cadmio	23
Arsénico.....	24
1.5 Normativa.....	25
1.6 Técnicas Electroquímicas.....	26
Potenciometría.....	26
Electrodo de referencia.....	26

	7
Electrodo auxiliar:	27
Electrodo trabajo	27
1.7 Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)	27
1.8 Electrodo de oro	27
1.9 Electrolito de soporte.....	28
1.10 Voltamperometría de redisolución	28
Voltamperometría de redisolución anódica (ASV).	29
Voltamperometría de onda cuadrada (SWV)	29
Cronoamperometría.....	31
1.11 Validación	31
Linealidad:.....	31
Límite de detección (LD): Concentración.....	31
Límite de cuantificación (LC):	32
Precisión:	32
1.12 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	33
2.- OBJETIVOS	34
OBJETIVO GENERAL	34
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
CAPITULO II	35
3.- MATERIALES Y MÉTODOS	35
3.1 Muestreo.....	35
Muestreo de hollín en el Banco de Pruebas.....	35
Muestreo de hollín en las calles de Quito.....	36

	8
3.2 Análisis Electroquímico	38
Preparación de soluciones	38
Preparación de muestras	38
Instrumentación	39
Condiciones Experimentales para la determinación de los metales	40
Condiciones para la determinación de Cadmio	40
Condiciones para la determinación de Arsénico	41
3.3 Validación	42
Análisis por Absorción Atómica	42
3.4 Determinación de Cd (II) Y As (III) en muestras de hollín	42
3.5 Comparación de métodos (DPASV vs. AAS).....	43
CAPITULO III.....	44
4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN	44
Determinación de Cd por voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodo BDD	47
Curva de calibración.....	49
Límite de detección y cuantificación.....	51
Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad)	52
Determinación de As (III) mediante voltamperometría de redisolución anódica sobre un electrodo de oro.....	53
Curva de Calibración.....	56
Linealidad.....	57
Límite de detección y cuantificación.....	58

	9
Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad)	58
Método de Absorción Atómica	60
Método de Adición Estándar mediante DPASV	60
Análisis de muestras de hollín.....	62
Comparación de los resultados obtenidos con la NORMATIVA.....	65
ANÁLISIS DE ESTADÍSTICO	66
CAPITULO IV.....	70
CONCLUSIONES	70
RECOMENDACIONES.....	71
Referencias Bibliográficas.....	72
ANEXOS.....	76

LISTA DE TABLAS

Tabla 1 Propiedades químicas del cadmio _____	23
Tabla 2 Propiedades químicas del arsénico (Fuente propia) _____	24
Tabla 3 Parámetros obtenidos por defecto del Banco de pruebas PLINT TE-46 _____	44
Tabla 4 Características de las muestras _____	46
Tabla 5 Condiciones voltamperométricas para la determinación de Cd (II) en hollín por DPASV sobre BDD _____	49
Tabla 6 Límites de detección y cuantificación de Cd(II) en BDD _____	51
Tabla 7 Resumen de los parámetros de la validación del método para la determinación de Cd por DP-ASV en electrodo de BDD _____	52
Tabla 8 Parámetros optimizados para la determinación de As(III) por DPASV sobre un electrodo de oro _____	56
Tabla 9 Límite de detección y cuantificación del método para la determinación de As(III) mediante DPASV sobre un electrodo de oro _____	58
Tabla 10 Resumen de los parámetros para la determinación de As (III) por DPASV sobre electrodo de oro _____	59
Tabla 11 Concentraciones de Cd y Ar en muestras de hollín mediante DPASV y Absorción Atómica _____	61
Tabla 12 Resumen del análisis estadísticos : prueba t y ANOVA _____	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Relación de tamaños entre el material particulado PM ₁₀ y PM _{2,5} con una fibra de cabello (US EPA, 2018) _____	19
Figura 2 Resumen de los parámetros del ASV. Adaptado de Sawyer,1956 _____	28
Figura 3 Señal de potencial aplicado por DPV Fuente (Sawyer, 1956) _____	29
Figura 4 Señal de excitación aplicada en VPD. Adaptado de Sawyer 1956 _____	30
Figura 5 Respuesta típica en VPD. Adaptado de Sawyer 1956 _____	30
Figura 6 Esquema de un experimento de cronoamperometría. Fuente Propia _____	31
Figura 7 Banco de Pruebas de motores PLINT TE-46 _____	35
Figura 8.- Sistema de recolector de muestras _____	36
Figura 9 San Blas-Desvío. Fuente: El comercio _____	37
Figura 10 Túnel de San Juan. Fuente Propia _____	37
Figura 11 Potenciostato CHI 1230C Electrochemical Analyzer _____	39
Figura 12 Celda electrolítica tipo corazón utilizada en la detección de Cd(II) _____	39
Figura 13 Celda electrolítica utilizada en la detección As(III) _____	40
Figura 14 Curva de potencial al freno (Pf) vs. Velocidad (N) _____	45
Figura 15 Curva de consumo específico de combustible (CEC) vs. velocidad _____	45
Figura 16 Curva de relación aire/combustible vs. velocidad _____	46
Figura 17 Voltametría cíclica de una solución de Cd(II) 100 µg L ⁻¹ en ácido acético/acetato de sodio 0,1 mol L ⁻¹ pH 4,5 sobre un electrodo de BDD a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ _	47
Figura 18 Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de Cd(II) de 100 µg L ⁻¹ en acetato de sodio/ácido acético 0,1 mol L ⁻¹ a pH 4,5 a potenciales de preconcentración de 1,0 a 1,6 V a un tiempo constante de preconcentración a una velocidad de 100 mVs ⁻¹ . __	48

- Figura 19** Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de Cd de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ en ácido acético/acetato de sodio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5 a un potencial de preconcentración de $-1,5 \text{ V}$ a diferentes tiempos de preconcentración entre 40 y 150 segundos. _____ 48
- Figura 20** Curva de calibración de Cd por DPASV sobre un electrodo de BDD _____ 50
- Figura 21** Voltamperograma de pulso diferencial a distintas concentraciones de Cd en ácido acético/acetato de sodio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ a pH 4,5 sobre un electrodo de BDD a una velocidad de 100 mV s^{-1} . _____ 50
- Figura 22** Voltamperograma del electrolito de soporte ácido acético/acetato de sodio en ausencia del metal (blancos) para determinación de límites de detección y cuantificación. _____ 51
- Figura 23** Voltametría cíclica de electrodo de oro en H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ en ausencia de As. _____ 53
- Figura 24** Voltametría cíclica de una solución de As(III) de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina sobre un electrodo de oro a una velocidad de $0,08 \text{ V s}^{-1}$. Voltametría cíclica del blanco (ácido clorhídrico $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina) _____ 54
- Figura 25** Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de As(III) $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en sulfato de hidracina $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ a diferentes concentraciones del electrolito de soporte HCl entre $0,02$ - $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre un electrodo de oro _____ 54
- Figura 26** Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de As de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ en HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ a distintas concentraciones a sulfato de hidracina de entre $0,02$ y $0,10 \text{ mol L}^{-1}$ 55
- Figura 27** Voltamperogramas por pulso diferencial a) potencial de preconcentración variación de $-0,2$ a $-0,7 \text{ V}$ y b) tiempo de preconcentración entre 20 a 120 segundos sobre un electrodo de BDD _____ 56
- Figura 28** Curva de calibración de As por DPASV sobre un electrodo de oro _____ 57

Figura 29 Voltamperograma de pulso diferencial a distintas concentraciones de As en HCl 0,2 mol L⁻¹ +0,08 mol L⁻¹ de sulfato de hidracina sobre un electrodo de oro _____ 57

Figura 30 Curva de calibración a) Cd mediante llama y b) As mediante generación de hidruros _____ 60

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1	Fórmulas para calcular los parámetros de desempeño de un motor en el banco de pruebas PLINT TE-46 _____	77
Anexo 2	Parámetros de desempeño de motor del Banco de Pruebas PLINT TE-46 necesarios para la construcción de las curvas de desempeño _____	78
Anexo 3	Resultados de la determinación de la repetibilidad de Cd(II), a partir de las corrientes obtenidas. _____	79
Anexo 4	Resultados de la determinación de la reproducibilidad de Cd(II), a partir de las corrientes obtenidas. _____	80
Anexo 5	Resultados de la determinación de la repetibilidad de As(III), a partir de las corrientes obtenidas _____	81
Anexo 6	Resultados de la determinación de la reproducibilidad de As(III), a partir de las corrientes obtenidas. _____	82
Anexo 7	Curvas de Adición estándar para la determinación de Cd(II) en muestras de hollín mediante DPASV sobre BDD _____	83
Anexo 8	Curvas de Adición estándar para la determinación de As(III) en muestras de hollín mediante DPASV sobre un electrodo de oro _____	84
Anexo 9	Pruebas t-Student para Cd(II) _____	85
Anexo 10	Prueba t-Student para As (III) _____	87
Anexo 11	Análisis de Varianzas (ANOVA) para Cd(II) _____	89
Anexo 12	Análisis de Varianzas (ANOVA) para As(III) _____	91
Anexo 13	Norma de agua, suelos y emisiones TULSMA _____	94
Anexo 14	Anexo 2 del libro VI- Límites permisibles _____	96
Anexo 15	Parámetros para detección de Cd mediante FAA _____	97

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo la cuantificación de Cadmio (Cd(II)) y Arsénico (As(III)) en muestras de hollín obtenidas en un banco de pruebas (M1, M2, M3) y hollín proveniente de las calles de Quito (M4 y M5), mediante Voltamperometría de Redisolución anódica con Pulso Diferencial (DPASV, por sus siglas en inglés) utilizando un electrodo de diamante dopado de boro (BDD, por sus siglas en inglés) para el Cd(II) y electrodo de oro, para el As(III); como alternativa para el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Para la cuantificación de Cd(II) se desarrolló el método DPASV en un rango de concentraciones de 70 a 220 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Cd(II) en un electrolito de soporte de ácido acético/acetato de sodio obteniéndose límites de detección de 21,29 $\mu\text{g L}^{-1}$ y cuantificación de 70,98 $\mu\text{g L}^{-1}$; por el contrario, para la cuantificación de As(III) se trabajó entre los rangos de concentración de 8 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As(III) en un electrolito de soporte de ácido clorhídrico/sulfato de hidracina obteniéndose límites de cuantificación de 1,175 $\mu\text{g L}^{-1}$ y detección de 3,917 $\mu\text{g L}^{-1}$. Se determinó las concentraciones de los metales Cd(II) y As(III) en las muestras de hollín (banco de pruebas y calles de Quito) mediante el método de adición estándar y se comparó sus resultados con el Anexo 2 del libro IV TULSMA para conocer si las concentraciones de los metales (Cd y As) estaban dentro de los límites permitidos, siendo las muestras de la calle quienes superaran el límite máximo de 10 mg Kg^{-1} y 12 mg Kg^{-1} de Cd y As respectivamente.

Palabras clave: Hollín, Cadmio, Arsénico, Voltamperometría de redisolución Anódica., Diamante Dopado con Boro, Electrodo de oro.

ABSTRACT

In the present work, the quantification of Cadmium (Cd (II)) and Arsenic (As (III)) was carried out in soot samples obtained in a test bench (M1, M2, M3) and soot from the streets of Quito (M4 and M5), using Differential Pulse Anodic Redissolution Voltammetry (DPASV) using a boron doped diamond electrode (BDD) for the Cd and gold electrode, to the Ace; as an alternative to the Atomic Absorption Spectrophotometry (EAA) method. For the quantification of Cd, the DPASV method was developed in a concentration range of 70 to 220 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Cd in a support electrolyte of acetic acid / sodium acetate, obtaining detection limits of 21.29 $\mu\text{g L}^{-1}$ and quantification of 70.98 $\mu\text{g L}^{-1}$; on the contrary, for the quantification of As we worked between the concentration ranges of 8 to 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ As in a support electrolyte of hydrochloric acid / hydrazine sulfate, obtaining limits of quantification of 1,175 $\mu\text{g L}^{-1}$ and detection of 3,917 $\mu\text{g L}^{-1}$. The concentrations of the metals Cd and As in the soot samples (test bench and streets of Quito) were determined by the standard addition method and their results were compared with Annex 2 of book IV TULSMA to know if the concentrations of the metals (Cd and As) were within the allowed limits, being the street samples that exceeded the maximum limit of 10 mg Kg^{-1} and 12 mg Kg^{-1} of Cd and As respectively.

Key words: Soot, Cadmium, Arsenic, Anodic redissolution voltammetry, Boron-doped diamond, Gold electrode.

INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental es un tema que afecta a todos por igual. Hoy en día se encuentran muchos artículos que tratan los diferentes contaminantes, en las diferentes matrices como agua (Ortiz&Betancour,2015), suelos (España,2018), aire, así como también los métodos de detección y las posibles soluciones a estos problemas.

La contaminación del aire está ligado a la presencia de material particulado (PM), que se clasifica dependiendo del tamaño de partícula ya sea PM_{10} (Partículas de diámetro $\leq 10 \mu m$) o $PM_{2,5}$ (Partículas de diámetro $\leq 2,5 \mu m$) (Manahan, 2006). El material particulado tiene diferentes fuentes, una de las principales y que está presente en cada rincón del planeta, el cual es el hollín (comúnmente conocido smog) producido por la combustión incompleta de los combustibles fósiles (diésel o gasolina), de vehículos de carga ligera o pesada.

Los contaminantes relevantes en el hollín son los metales pesados, que según Barid (2014) son 7; de los cuales cuatro (Hg, Cd, Pb y As) son de alto riesgo en concentraciones bajas, tomando en cuenta que el As es un metaloide que se trata como metal pesado. Es por ello que se utilizan métodos analíticos confiables para su cuantificación, como la espectroscopia de absorción atómica; técnica comúnmente empleada por su selectividad y fácil manejo de equipo. No obstante, la naturaleza de ciertos metales hace que la técnica se vuelva compleja, debido al uso de reactivos específicos y a la necesidad de múltiples accesorios que generalmente conforman al equipo, adicionalmente el costo del instrumento es alto. Por este motivo, se busca el implementar nuevas técnicas que permitan disminuir la complejidad en su uso, mejorar la sensibilidad y evitar el uso de complementos externos al equipo que puedan representar un costo extra o representar portabilidad a la técnica. Las técnicas electroquímicas poseen todas las características antes nombradas, adicionalmente se puede realizar una discriminación entre los estados de oxidación de los metales y la

variación de un accesorio sencillo, como el electrodo de trabajo, puede mejorar la selectividad del método y lograr la detección múltiple de elementos (Baird, 2014).

Existen varias investigaciones sobre la cuantificación de metales mediante voltamperometría de redisolución anódica (ASV, por sus siglas en inglés), por ejemplo, Romero (2018) describe la determinación de ultra-trazas de Cd en muestras de agua, modificando el electrodo de carbón con una película de bismuto en un medio de pH 4,5 de acetato de sodio/ácido acético, realizado in-situ en la solución que contenía el analito. El trabajo de Tafur (2016) realizado en la comunidad de Zaruma, Ecuador, detalla la cuantificación de metales pesados (Cd(II), Pb(II) y Hg(II)) en agua, por voltamperometría de redisolución anódica con onda cuadrada, sobre un electrodo de BDD. López (2013) en su investigación sobre la cuantificación de As(III), utiliza diferentes electrodos de trabajo más económicos que permitieron la cuantificación del metal sin sacrificar los parámetros de sensibilidad, límite de detección y cuantificación. Se han reportado varias investigaciones sobre cuantificación de metales mediante ASV en matrices diferentes, especialmente en agua (Tafur, 2016). Sin embargo, no existen reportes sobre la cuantificación de Cd(II) y As(III) en matrices como el hollín. En esta investigación, se propone cuantificar Cd(II) y As(III) en muestras de hollín tomadas directamente del tubo de escape del motor PETER AA1 proveniente del banco de pruebas del departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica de la Escuela Politécnica del Ejército (ESPE); y el hollín presente en el aire acumulado en las paredes de las calles más concurridas de Quito, específicamente en el sector de San Blas y el túnel de San Juan; con la finalidad de conocer si las concentraciones de estos metales están dentro de los límites permitidos por las normas nacionales. Adicionalmente, se buscó la optimización y validación del método por DPASV como una alternativa al uso de métodos analíticos convencionales como la EAA.

CAPITULO I

1.- MARCO TEÓRICO

1.1 Hollín

El material particulado es una mezcla de sólidos y líquidos en forma de polvo, humo u hollín que se mantienen en suspensión en el aire. Están compuestos por sustancias orgánicas e inorgánicas tales como sulfatos, nitratos, compuestos metálicos, minerales, agua, etc. Estas partículas se clasifican de acuerdo con su tamaño:

PM₁₀.- Partículas de diámetro $\leq 10 \mu\text{m}$, emitidos principalmente por procesos de combustión de vehículos, industrias y/o quemas de residuos

PM_{2,5}.- Partículas de diámetro $\leq 2,5 \mu\text{m}$, como polvos de calle, erosión de suelo o aerosoles. (US EPA, 2018)

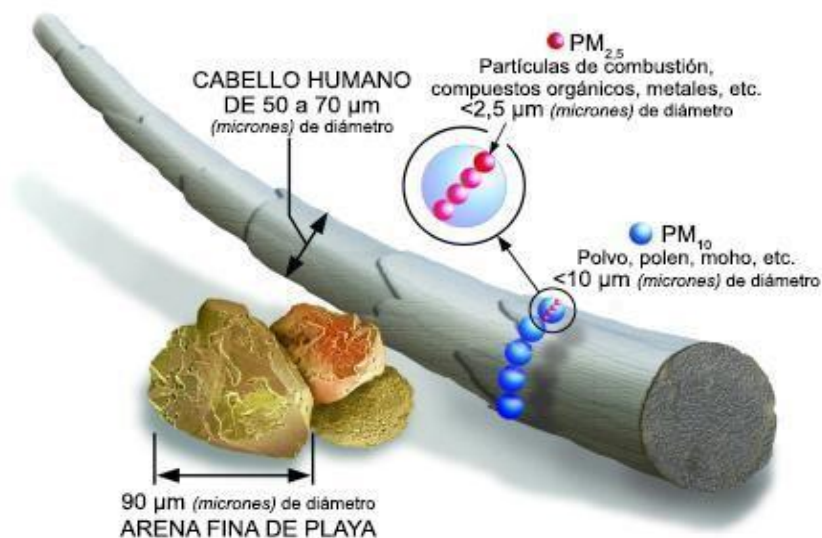


Figura 1. Relación de tamaños entre el material particulado PM₁₀ y PM_{2,5} con una fibra de cabello (US EPA, 2018)

El PM₁₀ (partículas inhalables) tiene una diversa composición por el resultado de la combustión incompleta de material orgánico, plásticos e hidrocarburos (Ibáñez, 2004). La mayor generación de hollín proviene de los vehículos livianos y pesados que usan combustibles como la gasolina o el diésel, siendo este último el más utilizado por ser económico.

1.2 Diésel

También conocido como gasóleo, el diésel es un hidrocarburo líquido derivado de la destilación del petróleo cuya densidad teórica es de $0,865 \text{ kg L}^{-1}$ y un poder calórico entre $10.680,0 - 10.000,0 \text{ kcal kg}^{-1}$. A diferencia de otros combustibles el punto de inflamación y auto ignición es más elevado siendo más seguro su transporte, así mismo su densidad energética es mayor a la gasolina, permitiendo ser más rendidor en términos de kilometraje. Está compuesto por parafinas, azufre, compuestos aromáticos; y a diferencia de la gasolina que no contiene etanol, pero si una cantidad considerable de aditivos que mejoran el rendimiento como combustible de automóviles (Ralbovsky, 2000).

El diésel produce mayor cantidad de CO_2 dado que la relación aire/combustible no es estequiometría en los motores de combustión de interna, lo que significa la producción de una gran cantidad de hollín.

1.3 Motor de Combustión Interna

Este motor tiene la capacidad de transformar la energía calórica producida por el diésel en energía mecánica. Los componentes principales para que se realice la combustión de diésel son el bloque motor, culata del cilindro, biela, cigüeñal, conjunto del tren de válvulas y volante (Ralbovsky, 2000):

La combustión se realiza cuando hay suficiente calor para inflamar la mezcla de aire y combustible. El proceso de combustión del motor se divide en tres pasos:

Retardo: Tiempo en el que se inyecta el combustible en el cilindro hasta que este se quema, teóricamente se necesita 0,001 segundos para la vaporización del combustible.

Combustión de la mezcla: Se realiza previo al aumento gradual de la temperatura del motor y la presión.

Combustión por difusión: etapa en la cual comienza la finalización del proceso de inyección y todo el combustible es quemado y la energía calórica es aprovechada por el motor.

Para el análisis de hollín en un motor de combustión interna a diésel es necesario el uso de un banco de pruebas; que es un equipo de nivel industrial para experimentos con prototipos, maquinas o sistemas complejos que tiene como finalidad estudiar cada parámetro de desempeño de un motor, estos son: torque (Tq), presión media efectiva (PMEF), potencia al freno (Pf), relación aire/combustible (A/C), consumo específico de combustible (CEC) y eficiencia térmica (nT), al variar los parámetros de velocidad y aceleración, utilizando un volumen de prueba específico (Ralbovsky, 2000).

Curva de relación aire/combustible (A/C) vs. Velocidad, muestra la cantidad de aire utilizada en la combustión. En los motores se busca un equilibrio donde la relación de las masas del aire y combustible logren formar una combustión completa. Sin embargo, en los motores de combustión interna, la cantidad de aire es considerablemente baja y no se logra un equilibrio (Ralbovsky, 2000).

Curva de consumo específico de combustible (CEC) vs. Velocidad, ayuda a determinar en qué velocidad el motor aprovecha de mejor manera la energía generada por la mezcla de aire/combustible, normalmente este valor será el más bajo en el rango de velocidades y debería coincidir con el potencial al freno máximo (Ralbovsky, 2000).

1.4 Importancia del análisis de la composición de hollín

En el 2010 se realizó una campaña de monitoreo de aire en las tres zonas de la ciudad de Quito con el fin de conocer la cantidad de contaminantes que existen tanto de PM₁₀ y PM_{2.5}, los posibles fuentes de contaminación y que tipo de contaminantes poseen ya sea CO, NO₂, SO₂, O₃, metales pesados entre otros (Raysoni, 2016).

El hollín fue una de las fuentes principales de contaminación en cuanto a la presencia de metales pesados ya que estos son altamente tóxicos, bioacumulables y no biodegradables. En la literatura se habla de 7 metales pesados, de los cuales cuatro (Hg, Cd, Pb, As) son de alto riesgo. La exposición a estos compuestos se realiza mediante inhalación, ingesta y/o adsorción cutánea, sin embargo, para el caso del PM₁₀ lo más común es por inhalación, una exposición prolongada causa serios problemas respiratorios y está asociada al desarrollo de cáncer (Morales, 2006).

1.5 Metales Pesados

La corteza terrestre se compone de una amplia cantidad de metales, ya sean en forma de minerales o sales. Se definen de acuerdo con sus propiedades físicas como la alta conductividad eléctrica y térmica, fuerza, maleabilidad e incluso en su toxicidad al tomar en cuenta la forma de actuar en un sistema biológico (Cornelis & Nordberg, 2007).

Se denomina metales pesados aquellos que tienen una densidad mayor a la del agua, y son tóxicos para los animales y seres humanos en gran concentración, por ej.: mercurio (Hg), cadmio (Cd), plomo (Pb), cromo (Cr), entre otros. Sin embargo, se pueden subdividir en dos grupos dependiendo de su forma de actuar en un determinado medio (Macías, 2015).

Metales de transición: estos tienen una función biológica en pequeñas cantidades, pero a una mayor concentración se vuelven tóxicos, entre ellos se encuentran: cobre (Cu), hierro (Fe), cobalto (Co), manganeso (Mn) y zinc (Zn).

Metaloides: estos no son necesarios para el metabolismo y en pequeñas dosis son tóxicos, aquí encontramos: plomo (Pb), cadmio (Cd), mercurio (Hg), cromo (Cr), selenio (Se) y arsénico (As).

Cadmio

Metal divalente, maleable, color blanco-plateado perteneciente al grupo II B de la tabla periódica, junto al Zn y Hg; presenta propiedades metálicas similares al Zn. Existen ocho isótopos estables en la naturaleza y aproximadamente once radioisótopos inestables artificiales (Camean, 1995)

Tabla 1 Propiedades químicas del cadmio

Nombre	Cadmio (Cd)		
N° atómico	48	Masa Atómica	112,40 g mol ⁻¹
Estado de oxidación	+2	Densidad	8,65 g mL ⁻¹
Electronegatividad	1,7	Configuración electrónica	[Kr]4d10s2

Fuente propia.

No se encuentra de forma pura en la naturaleza, sino en minerales; el más conocido es el sulfuro de cadmio o greenockita, sin embargo, la concentración no es suficiente para su comercialización. La principal fuente en la que se obtiene este metal es por vía antropogénica como subproducto de la fundición y refinamiento de minerales que contienen otros metales como el Pb, Cu y principalmente el Zn (Rosas, 2001). El uso del Cd es variado pues se lo encuentra formando parte de varias matrices en pequeñas cantidades como pigmentos, plásticos, fertilizantes, como cubierta electrodepositada sobre hierro o acero, en baterías y muchos más (Cornelis & Nordberg, 2007).

Es un metal sumamente tóxico pues no cumple ninguna función biológica esencial, es bioacumulable, persistente en el medio ambiente y puede movilizarse fácilmente por aire y agua. En altas concentraciones interfiere con procesos enzimáticos causando problemas renales, daño a los huesos y trastornos pulmonares (Correa, 2016). La contaminación de este metal puede realizarse por medio del aire en procesos de soldadura, siendo este capaz de permanecer en forma de partículas en suspensión en la atmósfera; también por medio del

humo desechado de los tabacos pues su contaminación se asocia al suelo donde crece. Otra forma común de contaminación es por medio del agua, principalmente de aquella que provenga de vertientes cercanas a la minería de metales no ferrosos y otros procesos de exploración minera. Y finalmente la contaminación por ingesta, está asociada a los cultivos que no solo usan fertilizantes con el metal, sino agua contaminada provocando desequilibrios en los procesos metabólicos del alimento y posteriormente a los animales y seres humanos que los ingieran (Reyes, 2016).

Arsénico

Es un metaloide perteneciente al grupo VA de la tabla periódica, es fácil de romper, maleable y buen conductor térmico. Actúa en forma inorgánica como: arsenitos y arseniatos, u orgánicos en compuestos metilados y arsenolipídicos. Existen tres alótropos: la forma α cubica (amarilla), beta-polimórfica (negra) y romboédrico (gris).

Tabla 2 Propiedades químicas del arsénico (Fuente propia)

Nombre	Arsénico (As)		
N° atómico	33	Masa Atómica	74,922 g mol ⁻¹
Estados de oxidación	+3, +5	Densidad	5,72 g mL ⁻¹
Electronegatividad	2,1	Configuración electrónica	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³

Fuente Propia.

Se lo puede encontrar fácilmente en la naturaleza en forma de sulfuros, su principal mineral es la arsenopirita (FeAsS), aunque también se la encuentra asociada a otros minerales del cobalto, en superficies rocosa con otros metales como el hierro (Fe), níquel (Ni), plata (Ag) y en forma de arsenolita (As₄O₆) que es un óxido formado por alteraciones ambientales de otros minerales (Londoño, 2016). En su forma elemental no presenta grandes usos, sin embargo, sus minerales si lo son. La arsenopirita es usada en el tratamiento de maderas, forma parte de la composición de varios pesticidas y herbicidas, anticorrosivos; en

pequeñas dosis se encuentran en bronceadores de piel, forma parte del vidrio (óxido), la cerámica, pigmentos, juegos pirotécnicos, equipamiento militar (gases venenosos). También es usado para la purificación de otros minerales y en procesos industriales. El As obtenido es trivalente, lo que representa un elemento extremadamente tóxico, en reacción con el hidrógeno se forma la arsina, un gas letal. En la naturaleza se encuentra en mayor parte como pentavalente, lo que baja su toxicidad, sin embargo, la oxidación en estos aumenta el riesgo (Galvão, 1987).

La contaminación con este metaloide en cualquier forma que no sea la elemental es posible por inhalación, ingestión o contacto superficial y constante de la piel con; objetos, agua, suelo o alimento que contenga el elemento ya que tiene una gran capacidad de absorción. Es por ello que, está clasificado en el grupo I de sustancias cancerígenas por la Centro Internación de Investigación sobre el Cáncer (IARC, por sus siglas en inglés) (Londoño, 2016). Rangel (2015) en su trabajo sobre la toxicidad del As en el medio ambiente establece una escala de toxicidad de los compuestos de As que “decrece en el siguiente orden: arsina (H_3As) > arsenito $As(III)$ > arseniato $As(V)$ > compuestos arsenicales > arsénico elemental. El arsénico elemental no es común y las arsinas orgánicas solo se encuentran en ambientes muy reducidos”. La principal fuente de contaminación que el ser humano tiene es la ingesta de productos pesqueros y en el área agrícola como son los cereales, arroz y hongos; también por la exposición constante de materiales que contengan este metal (Cornelis & Nordberg, 2007).

1.5 Normativa

Para el desarrollo del presente trabajo se siguió la normativa nacional INEN 2207: Gestión ambiental. Aire. Vehículos automotores. Límites permitidos de emisiones producidas por fuentes móviles terrestres que utilizan diésel. El cual abarca los ciclos ECE -15+ EUDC establecidos por la Unión Europea para los vehículos livianos y medianos, que

utilizan gasolina o diésel. y/o el ESC & ELR: es el ciclo de prueba estacionario establecido por la Unión Europea para los vehículos pesados que utilizan diésel.

Para el análisis de partículas se realiza una comparación con el TULSMA ANEXO 2 de SUELOS. El método más usado para la determinación de metales pesados es la absorción atómica, pero también están los análisis electroquímicos.

1.6 Técnicas Electroquímicas

La Electroquímica es la ciencia que se encarga de estudiar la transformación de la energía eléctrica en energía química y viceversa en la interface de un conductor eléctrico con un conductor iónico. Estos procesos se basan en reacciones redox (oxidación y reducción) en los cuales ocurren una transferencia de electrones entre compuesto/elemento provocando un cambiando sus estados de oxidación (Atkins, 2007).

Potenciometría

Este método trabaja bajo un sistema de tres electrodos que en conjunto logran determinar la concentración de un analito en una dilución que permita el intercambio de electrones; estos son: (Gómez-Biedma, 2002):

Electrodo de referencia: Tiene un potencial conocido que es constante e independiente de la concentración del analito a estudiar y cualquier otro ion que se encuentre en la disolución. El electrodo de referencia ideal, es el electrodo normal de hidrógeno, sin embargo, es difícil de manipular en el laboratorio. En su lugar, se usa otro electrodo de referencia; el más común el de Ag/AgCl el cual se basa en un alambre de plata recubierto de cloruro de plata y sumergido en cloruro de potasio 3 M. El potencial de este depende solo de la actividad del cloruro ya que al manejarse soluciones saturadas la actividad de los iones cloruro es constante.

Electrodo auxiliar: También llamado contra electrodo, sirve para cerrar el circuito eléctrico de la celda. Este debe ser estable y no interferir en la reacción de interés, el más barato y común es el grafito.

Electrodo trabajo: Sirve para determinar las reacciones electroquímicas de interés, el tipo varía dependiendo de lo que se quiera investigar así mismo su composición, diámetro, estructura, etc. Existen macro y microelectrodos, algunos específicos para analitos o que pueden ser modificados para medir analitos.

1.7 Electrodo de diamante dopado con boro (BDD)

El diamante es un alótropo del carbono, en el cual sus átomos están reordenados para formar una estructura cristalina cúbica-alargada a la que se le denomina red de diamante, su hibridación sp^3 le brinda una excepcional estabilidad química, buena conductividad térmica y una alta resistividad eléctrica (Espinoza, 2017)

Esta alta resistividad eléctrica no permite su uso como electrodo de trabajo ya que los electrones están fijos en sus fuertes enlaces covalentes sin posibilidad de moverse; es por ello que se dopa con boro, con el fin de mejorar la conductividad y la transferencia de electrones (Tafur, 2016)

El dopaje con boro del diamante hace que este sea conductor, con propiedades únicas frente a otros electrodos convencionales (Pt, Au, Pd, etc.), tales como: amplia ventana de potencial de trabajo, estabilidad frente a la corrosión en medios agresivos, superficie inerte, baja absorción y corriente capacitiva.

1.8 Electrodo de oro

El oro es uno de los elementos metálicos más maleable y dúctil, además es sumamente inactivo, pues es inalterable por el aire, calor, humedad y agentes químicos a excepción de soluciones que contengan cloruros, bromuros o yoduros. (Sawyer, 1956).

Denominado electrodo metálico inerte, este electrodo no participa en la reacción redox, y se limita solo al intercambio de electrones (Gómez-Biedma, 2002)

1.9 Electrolito de soporte

Se denomina electrolito de soporte a las sales solubles capaces de mantener inerte el medio en el que se realiza los ensayos (Liu Cao, 2012). La elección del electrolito de soporte se realiza en base a las propiedades ácido-base de la solución, su carácter redox, solubilidad, características fisicoquímicas del solvente como la constante dieléctrica, polaridad viscosidad, propiedades espectroscópicas, entre otros (Lou,2010).

1.10 Voltamperometría de redisolución

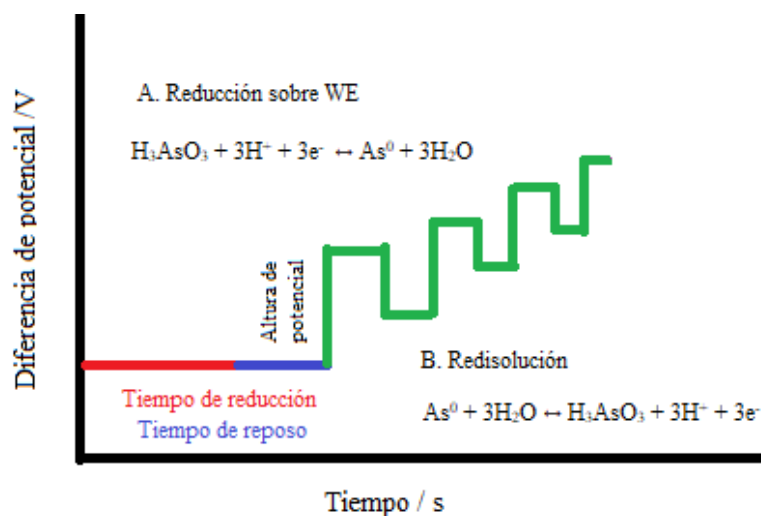


Figura 2 Resumen de los parámetros del ASV. Adaptado de Sawyer,1956

Las técnicas voltamperométricas son las más usadas para el análisis de metales pesados en muestras ambientales; especialmente la voltamperometría de redisolución porque posee una alta sensibilidad a las bajas concentraciones presentes en las muestras, además tiene la capacidad de ser sensible a los cambios de oxidación permitiendo la especiación de estos. Existen tres tipos de técnicas voltamperométricas para el análisis de elementos tóxicos (González, 2012):

- Voltamperometría de redisolución anódica (ASV)
- Voltamperometría de redisolución catódica (CSV)

- Voltamperetría de redisolución adsortiva (AdSV)

Voltamperetría de redisolución anódica (ASV).

La voltamperetría de redisolución anódica es la más usada para la determinación de los metales por su alta sensibilidad, esto se debe a la forma en la que actúa sobre el sistema electroquímico que se está usando. La ASV trabaja en dos pasos (Baron,2013):

1. Preconcentración: Es la etapa en la que se mantiene constante el potencial, durante un tiempo específico, para que los cationes metálicos de los analitos se reduzcan (depositen) sobre el electrodo de trabajo.
2. Redisolución: Se aplica un barrido de potencial eléctrico partiendo del negativo al positivo para lograr que los metales se re oxidan al superar su potencial de oxidación, generando una señal cuya área de pico es proporcional a la concentración del analito. Este barrido de potencial se puede hacer de dos formas: Pulso diferencial (DP) y onda cuadrada (SW).

Voltamperetría de onda cuadrada (SWV)

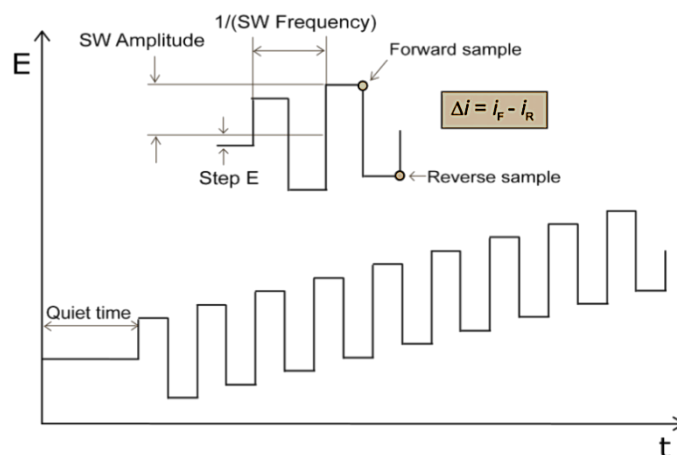


Figura 3 Señal de potencial aplicado por DPV Fuente (Sawyer, 1956)

Es la técnica en la cual se forma una señal de forma escalonada a la cual se mide su potencial dos veces al inicio y final de cada pulso de energía y la diferencia entre cada corriente es usada para la gráfica. Este proceso ayuda a mejorar la sensibilidad y su rapidez,

esto se debe a que la velocidad de barrido efectiva está dada por $f(\text{Hz})$ y ΔE_s (altura de pulso), frecuencias que varíen de 1 a 100 ciclos por segundo permiten barridos de potencial extremadamente rápidos (Sawyer, 1956).

Voltamperometría de pulso diferencial (DPV)

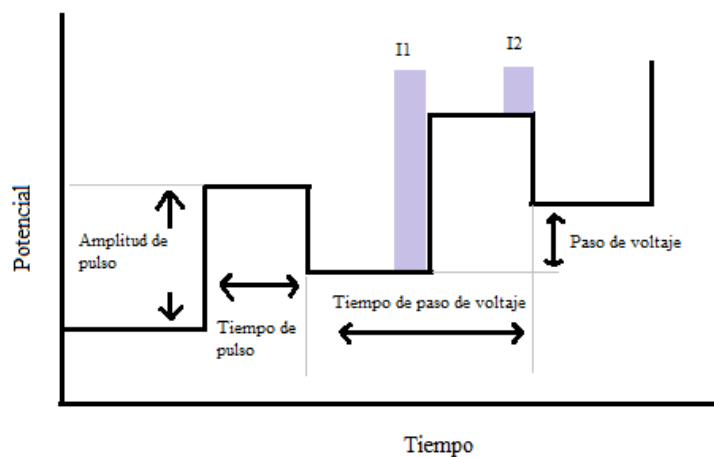


Figura 4 Señal de excitación aplicada en VPD. Adaptado de Sawyer 1956

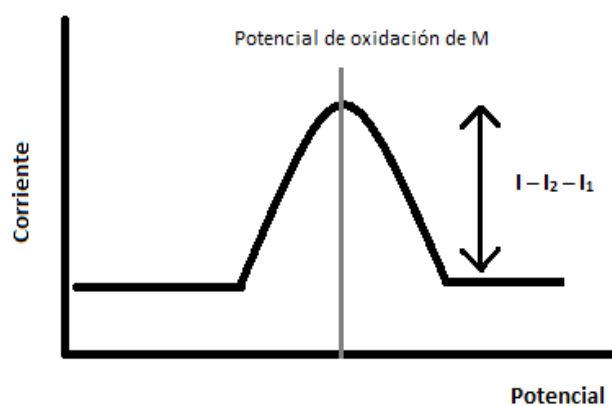


Figura 5 Respuesta típica en VPD. Adaptado de Sawyer 1956

A diferencia de la onda cuadrada, el pulso diferencial consiste en que una serie de pulsos se generan a manera de escalera, y el potencial de base aumenta progresivamente en intervalos entre 10 y 100 mV, mientras que la amplitud de pulso ΔE_p se mantiene constante. La corriente se mide justo antes del primer pulso y su final. Esto se grafica en forma de pico donde la concentración de las especies en investigación es proporcional a la intensidad máxima de corriente (I_p) (Sawyer, 1956).

Cronoamperometría

Técnica electroquímica que se basa en el análisis de la dependencia del tiempo de velocidades de cada etapa en las reacciones que involucren transferencia de carga. Se puede realizar cronoamperometría de pulso sencillo o doble, el primero abarca el registro del resultado de la corriente en función del tiempo, mientras que el de pulso doble permite obtener información sobre procesos y/o productos de reacciones.

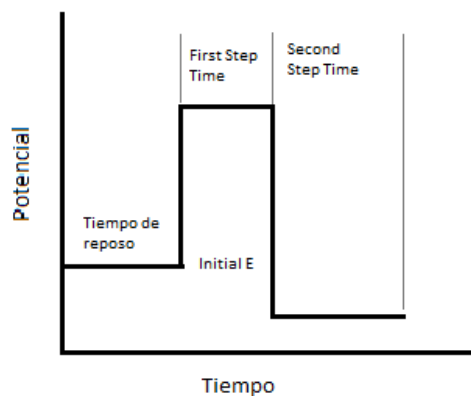


Figura 6 Esquema de un experimento de cronoamperometría. Adaptado de Sawyer 1956

1.11 Validación

“La validación de un método analítico es el proceso por el cual se establece, mediante estudios de laboratorio, que las características del desempeño del método cumplen con los requisitos para las aplicaciones analíticas previstas” USP 31-NF 26. Para ello se determinó en la curva de estándar externo los siguientes parámetros (Castillo Aguilar & González Hernández, 1996):

Linealidad: Es la capacidad de un método en obtener resultados de concentración lineales, normalmente según la bibliografía debe abarcar de 5 a 7 puntos experimentales. Para conocer la correcta linealidad se observa el coeficiente de correlación que debe tener un valor mayor a 0,995.

Límite de detección (LD): Concentración mínima de analito que proporciona una señal capaz de ser detectada por el instrumento. Para su cálculo es necesario establecer un

nivel de confianza del 95% y se utiliza la media (\bar{x}) de la señal de respuesta más tres dividido para la pendiente de la curva:

$$1. LD = \bar{x} + 3 / \text{pendiente}$$

Límite de cuantificación (LC): Concentración mínima de analito que se puede cuantificar de forma segura. Para su cálculo se utiliza la media (\bar{x}) de los blancos más diez dividido para la pendiente de la curva:

$$2. LC = \bar{x} + 10 / \text{pendiente}$$

Precisión: Representa cuan semejantes entre sí son los valores obtenidos experimentalmente, para ello se estudian los parámetros de repetibilidad (r) y reproducibilidad (R). Para ello se realiza una comparación con el coeficiente de Horwitz, el cual se puede calcular con la ecuación 3 (Duffau et al., 2010).

$$3. \%CV_h = 2^{(1-0,5) \text{Log } C}$$

En la repetibilidad (r) se evalúa los datos obtenidos de distintas mediciones durante un día de trabajo manteniendo las condiciones experimentales constantes, para esto se calcula la desviación estándar relativa % CV_r. (coeficiente de variación de la repetibilidad). Para conocer si el valor es aceptable se utiliza la siguiente formula:

$$4. \text{Repetibilidad: } \% CV_r \text{ obtenido debe ser } < (\% CV_h / 2).$$

Para la reproducibilidad (R) se utilizan los mismos parámetros matemáticos que en la repetibilidad, a excepción que los datos utilizados son los obtenidos en diferentes días del experimento, para esto se calcula % CV_R. (coeficiente de variación de la reproducibilidad). Para conocer si el valor es aceptable se utiliza la siguiente formula:

$$5. \text{Reproducibilidad: } \% CV_R < (2 \% CV_h / 3)$$

La validación del método se puede realizar mediante tres formas: el uso de un material certificado, el cálculo del error o mediante la comparación de resultados entre el método de estudio y una de referencia. Para el presente trabajo se utilizó una comparación con la técnica de Absorción Atómica.

1.12 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

La espectrofotometría de absorción atómica se basa en la absorción de radiación a una longitud de onda específica; la cantidad de radiación absorbida está determinada por la ley de Labert-Beer que relaciona la pérdida de radiación con la concentración de la especie absorbente y el espesor de la celda que contiene la muestra (Skoog,1998).

La espectrofotometría de absorción atómica es capaz de alcanzar límites de detección hasta ppm (mg L^{-1}), sin embargo, acoplar el instrumento a un horno de grafito o generador de hidruros es capaz de alcanzar límites de detección hasta ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$). Esta es la técnica más usada para la determinación de elementos metálicos y metaloides en áreas de estudio como la contaminación ambiental (análisis de aguas potables y residuales), análisis de alimentos, diagnósticos clínicos, etc (Skoog, 1998).

2.- OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar una metodología para analizar As(III) y Cd(II) en partículas de hollín por voltamperometría de redisolución anódica para tener otra opción al AAS

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar las condiciones óptimas de medición de As(III) y Cd(II) por voltamperometría de redisolución anódica.
- Determinar las concentraciones de As(III) y Cd(II) por voltamperometría de redisolución anódica en muestras de hollín provenientes de un banco de pruebas con un motor de combustión interna a diésel.
- Determinar las concentraciones de As(III) y Cd(II) por voltamperometría de redisolución anódica en muestras de hollín provenientes de las calles de Quito.
- Validar la metodología desarrollada para el análisis de As(III) y Cd(II) por voltamperometría de redisolución anódica.

CAPITULO II

3.- MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 Muestreo

Muestreo de hollín en el Banco de Pruebas

Para determinar que muestras de hollín a analizar, se realizó un estudio de los parámetros de desempeño del motor de combustión interna en un banco de pruebas, específicamente la relación aire/combustible donde se establece las diferentes combinaciones para la combustión del diésel.

Se siguió los estándares internacionales SAE J1349, para la obtención de mediciones repetibles que reflejen la precisión del rendimiento del motor. Se mantuvo el motor operando de manera constante, en este caso en particular, manteniendo la aceleración constante.

El banco de pruebas de motores PLINT TE-46 con un motor marca PETTER AA1 (Figura 7) cuyas características son: brazo de palanca 0,265 m, diámetro 0,07 m, carrera 0,057 m y número de cilindros 1, se realizó en la Escuela Politécnica el Ejercito (ESPE), en el Departamento de ciencias de la energía y mecánica (DECCEM). Se utilizó un recolector de hollín (Figura 8) al final del tubo de escape, que constaba de un cono metálico con malla metálica, acoplada a un tubo de caucho resistente al calor.



Figura 7 Banco de Pruebas de motores PLINT TE-46

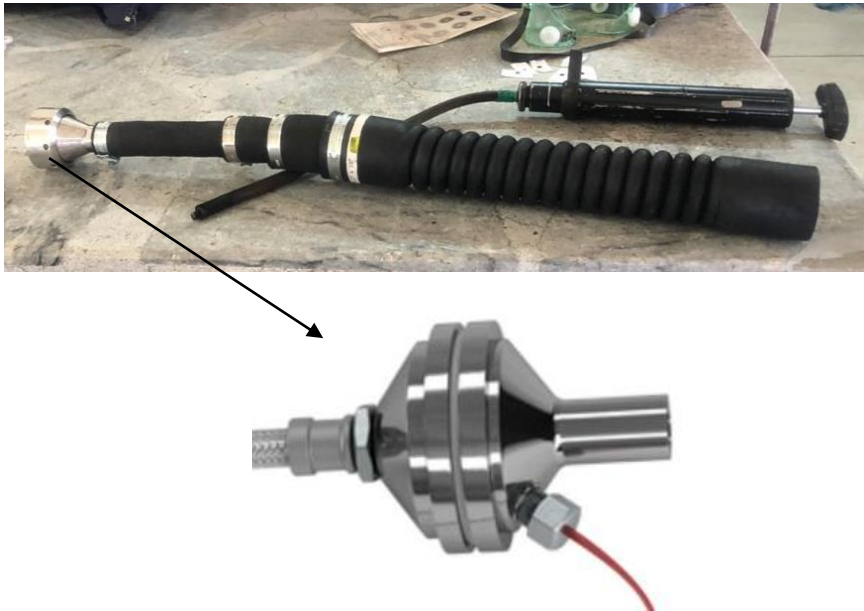


Figura 8.- Sistema de recolector de muestras

Procedimiento para la obtención de hollín:

- Verificación del combustible, donde se dejó correr el combustible durante el periodo de calentamiento del motor.
- Se situó el acelerador en posición de arranque durante 1 min y después a máxima potencia.
- Se verificó que todo el equipo esté funcionando y se permitió al motor trabajar a una velocidad baja entre 1000 a 1200 rpm durante 5 a 10 minutos.
- Durante el proceso anterior se colocó el muestreador (Figura 7) y se fijó la velocidad inicial de prueba desde el 3200 rpm a 1400 rpm. La duración de cada medida no fue más de 5 minutos. Después de cada medida, las muestras se recolectaron en cajas Petri.
- Una vez concluido el experimento se desaceleró el motor y se apagó.

Muestreo de hollín en las calles de Quito

Se trabajó con muestras tomadas de las paredes de las calles más concurridas de Quito (noviembre 2018). Los criterios utilizados para la selección de los sitios de muestreo

fueron: la densidad demográfica, tipos y características de las fuentes de contaminación del sector, nivel de tráfico vehicular. Se realizaron mediciones en 5 sitios, siendo 2 los que presentaron mayor nivel de contaminación: El desvío a la avenida 10 de agosto en San Blas y los túneles del centro de Quito, específicamente El túnel de San Juan. Este muestreo se enmarcó en el proyecto CONTROL DE EMISIONES DE PARTÍCULAS DE FUENTES MÓVILES A DIÉSEL MEDIANTE NANOFIBRASPOLIMÉRICAS (Elemento PEP-QINV0201-IINV5229029100).



Figura 9 San Blas-Desvío. Fuente: El comercio



Figura 10 Túnel de San Juan. Fuente Propia

3.2 Análisis Electroquímico

Preparación de soluciones

Solución Buffer de ácido acético/acetato de sodio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{pH} = 4,5$ (Electrolito de soporte)

Se midió 7,82 mL de ácido acético glacial marca Merck (densidad = $1,06 \text{ g mL}^{-1}$) y se llevó a un volumen de 1 L usando agua destilada. Posteriormente, se le añadió acetato de sodio marca Merck hasta obtener un $\text{pH} 4,5$ usando un pH -metro Metter Toledo.

Solución de ácido nítrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$

Se midió 35,71 mL de ácido nítrico concentrados marca Merck al 67% y se llevó a un volumen de 1 L usando agua destilada.

Solución de $\text{HCl } 0,20 \text{ mol L}^{-1} + 0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina

Se midió 4,20 mL de ácido clorhídrico concentrado marca Merck al 37% y se llevó a un volumen de 250 mL usando agua destilada.

Se pesó 2,6024 g de sulfato de hidracina, se disolvió y aforó a un volumen de 250 mL usando el HCl antes preparado.

Solución de ácido sulfúrico $0,05 \text{ mol L}^{-1}$

Se disolvió 2,78 mL de ácido sulfúrico concentrado marca Merck (densidad = $1,83 \text{ g mL}^{-1}$) al 98% y se llevó a un volumen de 1 L usando agua destilada.

Preparación de muestras

Se siguió el método EPA IO 31, que consta de una digestión ácida mediante microondas, usando 10 mL de ácido clorhídrico 16,75% y ácido nítrico 5,5% con 0,1 g de muestra, esto se lleva a una digestión de 486 W durante 23 minutos; a continuación, se añade

10 mL de agua tipo 1 y se lleva a ultrasonido de 2 a 3 minutos, y se filtran usando filtros de jeringa; finalmente se afora a 25 mL (US EPA, 1999).

Instrumentación

Para el análisis electroquímico se utilizó un potenciostato portátil CHI 1230C Electrochemical Analyzer (Figura 10), y una celda tres electrodos en un medio electrolítico. Como electrodo de referencia se utilizó Ag/AgCl, grafito como contra electrodo y finalmente como electrodo de trabajo para Cd (Figura 11) se utilizó BDD compuesto por 0,5% C/H a 10 ppm- 45 torr-1000W y para As (Figura 12) se utilizó un Gold Working Electrode Part Number CHI 101.

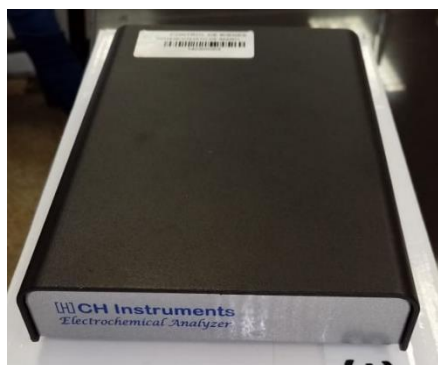


Figura 11 Potenciostato CHI 1230C Electrochemical Analyzer

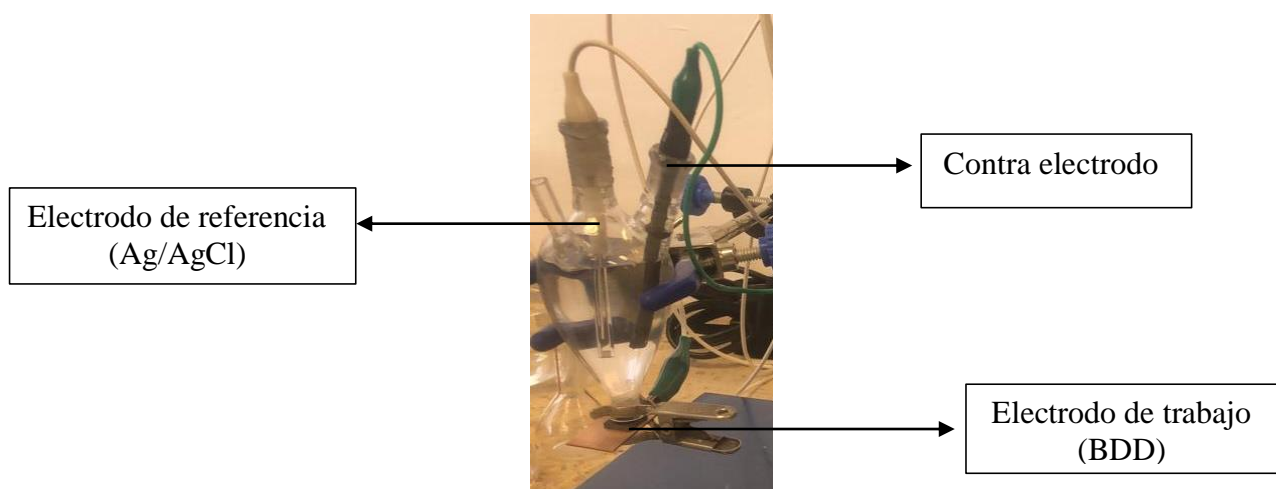


Figura 12 Celda electrolítica tipo corazón utilizada en la detección de Cd

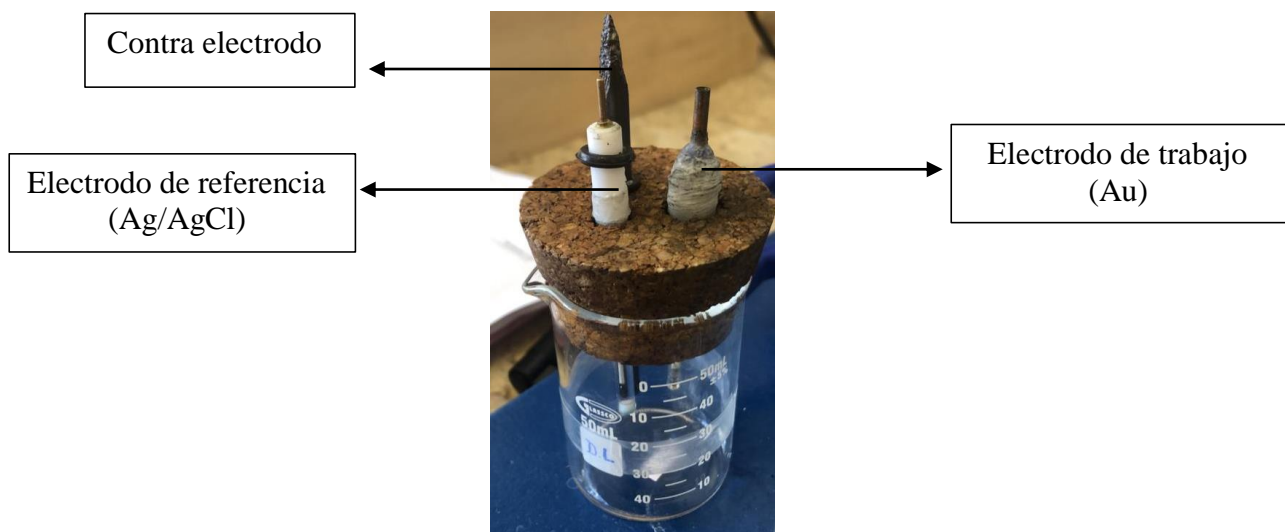


Figura 13 Celda electrolítica utilizada en la detección As

Condiciones para la determinación de los metales

Para la determinación de Cd(II) y As(III) se utilizó el método de voltamperometría de redisolución anódica con pulso diferencial. Las medidas se realizaron de forma independiente y en cada caso, antes de correr los experimentos se purgo con nitrógeno gaseoso.

Condiciones para la determinación de Cd (II)

- a) Limpieza Electroquímica: Se aplicó voltametría cíclica en una ventana de potencial de 1,5 a -0,5 V. Se utilizó una solución de ácido nítrico 0,5 mol L⁻¹ como electrolito soporte.
- b) Determinación del potencial de Cd (II): Se realizó una Voltametría cíclica en un rango de potencial de -0,4 a -1,5 V a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en una solución de Cd 100 µg L⁻¹ en buffer de ácido acético/acetato de sodio 0,1 mol L⁻¹ en pH = 4,5
- c) Optimización de la ventana de trabajo por DPASV: se utilizó una solución de Cd(II) de 100 µg L⁻¹ en electrolito de soporte ácido acético/acetato de sodio 0,1 mol L⁻¹, pH = 4,5:

- a. Potencial de preconcentración: se varió el potencial desde -1,0 a -1,6 V.
 - b. Tiempo de preconcentración: se varió el tiempo desde 40 a 150 s.
- d) Curva de calibración: para preparar las soluciones se utilizó un estándar de Cd Merck de concentración 1000 mg L^{-1} . Se prepararon 6 soluciones estándar entre concentraciones de 70 a $220 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, en un buffer de acetato de sodio/ácido acético.

Condiciones para la determinación de As

- a) Limpieza Mecánica: la superficie del electrodo se pulió en un disco ($0,05 \text{ } \mu\text{m}$) “**Felt Pad**” con agua y alúmina durante 10 minutos y se enjuagó con agua destilada en ultrasonido durante 1 minutos.
- b) Limpieza Electroquímica: Se aplicó cronoamperometría a un potencial de $-0,64 \text{ V}$ durante 3 segundos en una solución de ácido sulfúrico $0,5 \text{ M}$. Se verificó la eficiencia de la limpieza mediante una voltametría cíclica, aplicando un potencial inicial de $-0,50 \text{ V}$ hasta un potencial final de $+1,75 \text{ V}$, en una solución de HCl $0,2 \text{ M}$.
- c) Determinación del potencial de As: Se aplicó una voltametría cíclica en un rango de potencial de $-0,5$ a $+0,6 \text{ V}$ en una solución de As $10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, en HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina (Vásconez, 2019).
- d) Optimización de la ventana de trabajo por DPASV: Para esto se utilizó una solución de As $-10 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ en HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina:
 - a. Potencial de preconcentración: se varió el potencial desde $-0,20$ a $-0,7 \text{ V}$.
 - b. Tiempo de preconcentración: se aplicó el potencial obtenido anteriormente y se varió el tiempo desde 20 a 120 s.
- e) Curva de calibración: se utilizó un estándar de As marca Merck de concentración 1000 mg L^{-1} . Se preparó 7 soluciones estándares de concentraciones conocidas en un electrolito de soporte de HCl $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina en un medio ácido de HCl.

3.3 Validación

Para la validación del método se realizó el análisis de la linealidad, límites de detección y cuantificación, reproducibilidad y repetibilidad.

Para el análisis de los límites de detección (LD) y cuantificación (LC), se realizó la medición de 10 soluciones que con tenían el electrolito de soporte. Para su cálculo es necesario establecer un nivel de confianza del 95% y se utiliza las siguientes fórmulas:

$$6. \quad LD = 3 * S_{\text{blanco}} / \text{pendiente}$$

$$7. \quad LC = 10 * S_{\text{blanco}} / \text{pendiente}$$

Análisis por Absorción Atómica

Se utilizó la absorción atómica como método de referencia para verificar si los resultados obtenidos mediante el método DPASV era correctos; para ello se siguió la metodología dictada por el Standard Methods 22nd Edition (N.Howell, 1962), se utilizó un Espectrofotómetro absorción atómica Perkinelmer AAnalyst 400, con un software WinLab32 AA Flame & MH5.

Para Cd (II) se usó el método 3111 A (FAA: Absorción Atómica mediante Llama) en las que se detalla las condiciones del equipo (Anexo15), para el análisis de las muestras, la curva de calibración se trabajó en un rango de 0,01-1 mg L⁻¹; por otro lado, para el As se usó 3114 B (GH-AA Absorción Atómica mediante Generador de hidruros) (Anexo15), se trabajó en una curva de calibración en el rango de 2-20 ng L⁻¹.

3.4 Determinación de Cd (II) Y As (III) en muestras de hollín

Se utilizó el método de adición estándar; para Cd se prepararon cinco soluciones con 5 mL de muestra y volúmenes de 5, 10, 15 y 20 mL de estándar de Cd, 130 µg L⁻¹, aforados a un volumen de 25 mL con Ácido acético/acetato de sodio como electrolito de soporte. Para el As se procedió de la misma manera, pero se utilizó un estándar de As de 14 µg L⁻¹ y como electrolito de soporte HCl 0,2 mol L⁻¹ + 0,08 mol L⁻¹ de sulfato de hidracina.

3.5 Comparación de métodos (DPASV vs. AAS)

Obtenido las concentraciones de los metales (Cd y As) mediante DPASV y AAS, se utilizó las pruebas estadísticas t-student y ANOVA para comprobar si hubo diferencias significativas entre las concentraciones obtenidas por cada técnica utilizada.

CAPITULO III

4.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El banco de pruebas PLINT TE-46 por cada velocidad medida, arrojó los datos iniciales (Tabla 3) necesarios para la construcción de las curvas de desempeño de motor (relación aire/combustible y consumo específico de combustible) que fueron utilizados para la elección de las muestras a analizar.

Tabla 3 Parámetros obtenidos por defecto del Banco de pruebas PLINT TE-46

Test	N	REVS.	Fuerza	ma	t
	rpm		N		s
1	3200	2858	11,7	15,78	53,6
2	3000	2524	11,95	15,23	50,3
3	2800	2810	10,95	13,5	62,1
4	2600	2862	13,4	11,74	65,9
5	2400	2888	16,2	9,89	72,2
6	2200	2839	14,8	8,83	77,4
7	2000	2811	16,7	7,91	84,2
8	1800	2706	18,2	4,24	90
9	1600	2567	19,9	2,86	96,2
10	1400	2503	20,2	1,58	106,9

Para la determinación de metales (Cd y As) de las muestras de hollín a analizar se realizó un estudio de los parámetros de desempeño del motor, se usaron las fórmulas del Anexo 1 para el cálculo del potencial al freno (Pf) cuyo valor más alto mostró que a 2400 revoluciones por minuto (rpm) el motor alcanzó su máximo rendimiento de consumo de combustible. Como se muestra en la Figura 14 este valor fue de 1078,95 Kw; esto se comparó al realizar las curvas de relación aire /combustible (A/C) y consumo específico de combustible (CEC).

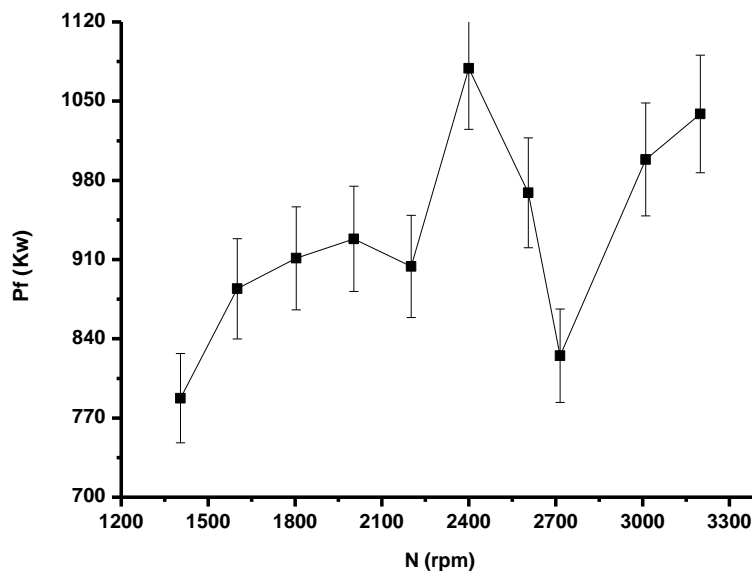


Figura 14 Curva de potencial al freno (Pf) vs. Velocidad (N)

La curva de consumo específico de combustible vs. Velocidad mostró que la velocidad que generó menor consumo específico de combustible fue a los 1601,06 rpm (Figura 14); esto difirió del valor obtenido por Pf, este cambio pudo deberse al funcionamiento de motor de combustión interna ya que la relación aire/ combustible (Figura 15) no es estequiometría por el uso de mezclas pobres (más aire). Sin embargo, se observó un rango de equilibrio de velocidades en que la relación aire/ combustible no cambia considerablemente, con un punto medio de 2400 rpm.

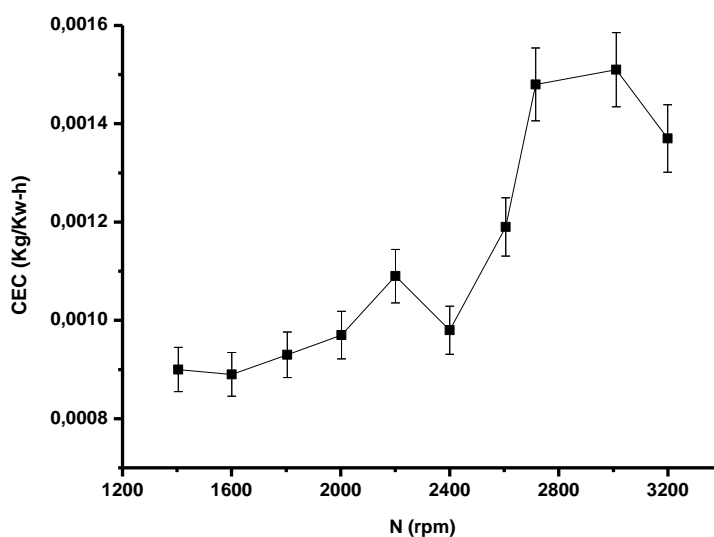


Figura 15 Curva de consumo específico de combustible (CEC) vs. velocidad

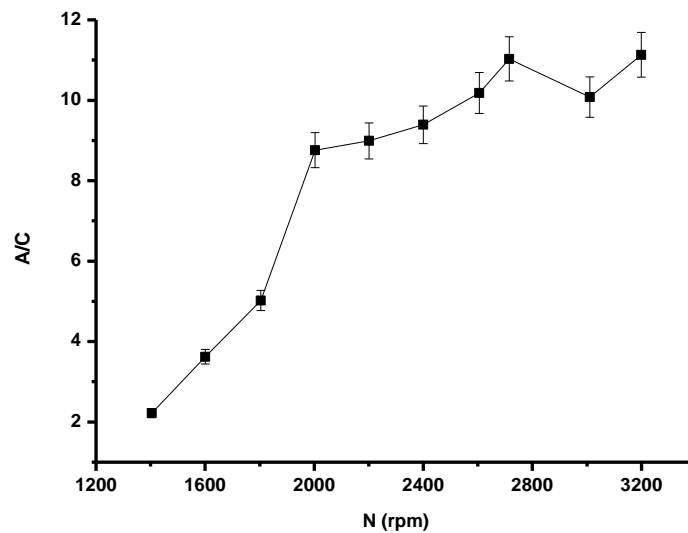


Figura 16 Curva de relación aire/combustible vs. velocidad

Se tomó en cuenta el análisis anterior y se eligió el punto de máximo rendimiento de motor a los 2400 rpm y punto de equilibrio en la A/C, también el punto de menor consumo de combustible a los 1600 rpm y finalmente el punto mayor de proporción aire/combustible a los 3200 rpm.

A continuación, se presenta las muestras de hollín, con su identificación

Tabla 4 Características de las muestras

Muestras	Nombre	Ubicación	Fecha	Hora
3200 rpm	M1	ESPE	25-10-2019	11:15
2400 rpm	M2	ESPE	25-10-2019	11:40
1600 rpm	M3	ESPE	25-10-2019	13:05
San Blas	M4	Quito	11-2018	-
Túneles	M5	Quito	11-2018	-

Determinación de Cd por voltamperometría de redisolución anódica sobre electrodo BDD

Se realizó una voltametría cíclica como técnica de diagnóstico para conocer el potencial en donde aparece el Cd, y el comportamiento de metal en conjunto con el electrolito de soporte sobre el electrodo de diamante, obteniendo una ventana de potencial amplia. En la figura 17 se observó que el potencial donde se generó una señal de oxidación del Cd entre -0,6 a -0,7 V.

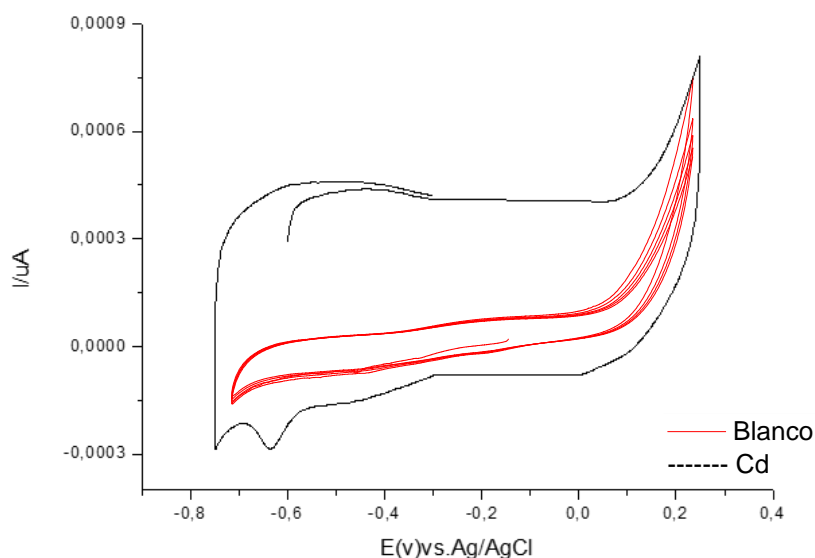


Figura 17 Voltametría cíclica de una solución de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd(II) en ácido acético/acetato de sodio $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ pH 4,5 sobre un electrodo de BDD a una velocidad de 100 mVs^{-1}

Elegir el potencial de preconcentración adecuado asegura que todo el Cd se deposite en la superficie del electrodo de BDD, al aplicar un proceso de reducción del Cd: $\text{Cd(II)} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cd}$ y su posterior oxidación, para ello se trabajó en una solución de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cd y se varió el potencial en un rango de -1,0 a -1,6 V vs. Ag/AgCl. Cabe destacar que durante el experimento al variar los potenciales de preconcentraciones la señal recibida se desplazó a potenciales más negativos hasta llegar a un punto de equilibrio entre -0,79 V. En la Figura 18 se observó que el potencial de preconcentración que generó mayor intensidad de

corriente fue a $-1,5$ V, asegurando así que la mayor cantidad del metal se deposite sobre la superficie de electrodo y la posterior cuantificación de metal sea más exacta.

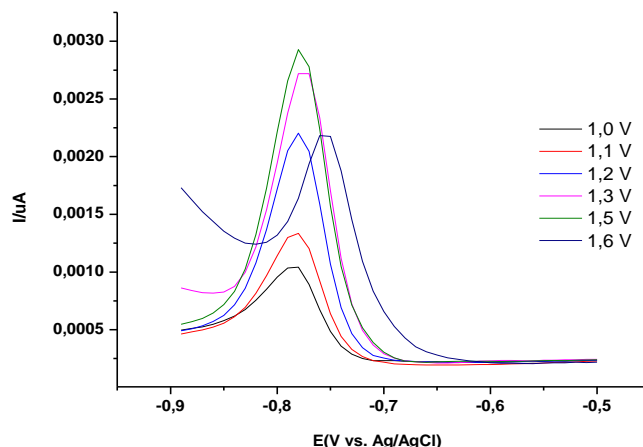


Figura 18 Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ acetato de sodio/ácido acético a pH 4,5 a potenciales de preconcentración de 1,0 a 1,6 V a un tiempo constante de preconcentración a una velocidad de 100 mVs^{-1} .

Como parte de la optimización de los parámetros para la cuantificación de Cd se buscó el mejor tiempo de preconcentración; en la Figura 19 se observó que a mayor tiempo de preconcentración mayor la intensidad de corriente. Es por ello se buscó un tiempo de preconcentración en donde exista un equilibrio en la intensidad de corriente escogiendo los 90 segundos, de esta forma se asegura que las intensidades de corriente cambien solo por la concentración del metal y no por otro factor como la variación del tiempo en el proceso de preconcentración.

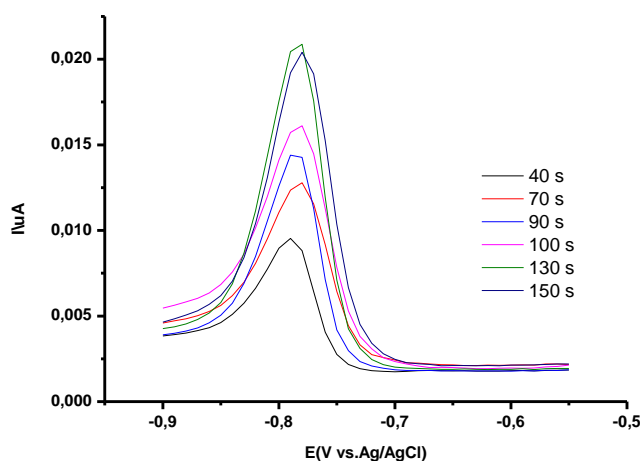


Figura 19 Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de $100 \mu\text{g L}^{-1}$ Cd en $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ácido acético/acetato de sodio a pH 4,5 a un potencial de preconcentración de $-1,5$ V a diferentes tiempos de preconcentración entre 40 y 150 segundos.

A continuación, se presentan en la tabla 5 las condiciones experimentales finales para la determinación de Cd mediante voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencia (DPASV)

Tabla 5 Condiciones voltamperométricas para la determinación de Cd en hollín por DPASV sobre BDD

Parámetros de la voltametría de pulso diferencial	
Init E (V)	-1,35
Final E (V)	-0,2
Incr E (V)	0,01
Amplitude (V)	0,05
Pulse Width (s)	0,05
Sampling Width (s)	0,00167
Pulse Period (s)	0,5
Quiet Time (s)	2
Sensitivity (A/V)	1.e-004
Parámetros de Preconcentración	
Potencial (V)	-1,5
Time (s)	90

Curva de calibración

La curva de calibración de estándar externo para la detección de Cd en los rangos de concentración de 70 a 220 $\mu\text{g L}^{-1}$, se muestra en la Figura 20.

Linealidad

En la figura 20 en el rango de concentraciones se pudo observar un coeficiente de correlación de 0,997 que representa una correlación positiva entre los valores, lo que significa que a medida que una variable aumenta la otra lo hace proporcionalmente; esto asegura medir la concentración de una muestra desconocida.

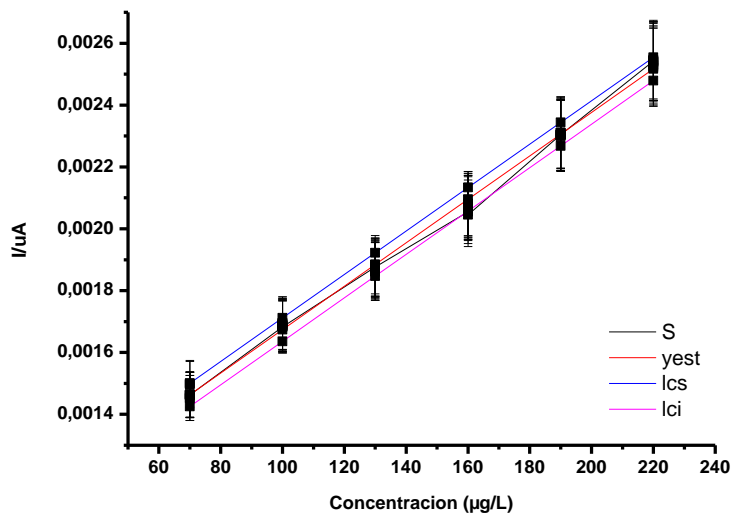


Figura 20 Curva de calibración (s) de Cd por DPASV sobre un electrodo de BDD, y sus límites de confianza superior (lcs) e inferior (lci).

En la Figura 21 se muestra los voltamperogramas a partir de los cuales se construyó la curva. Los voltamperogramas muestran que las señales en forma de pico están bien definidas, lo cual se asocia a una buena interacción analítica entre el analito y el tipo de electrodo de trabajo utilizado.

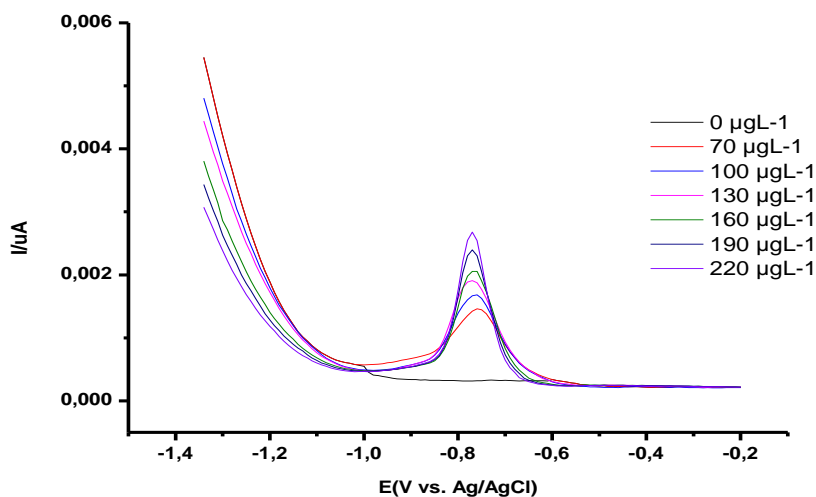


Figura 21 Voltamperograma de pulso diferencial a distintas concentraciones de Cd en 0,1 mol L⁻¹ ácido acético/acetato de sodio a pH 4,5 sobre un electrodo de BDD a una velocidad de 100 mV s⁻¹.

Límite de detección y cuantificación

En la Figura 22 se muestra el voltamperograma realizado al electrolito de soporte para analizar su comportamiento en ausencia del metal y conocer los límites de detección y cuantificación de método desarrollado, los cuales están descritos en la Tabla 6, donde el LD de $21,29 \mu\text{g L}^{-1}$ y el LC de $70,98 \mu\text{g L}^{-1}$.

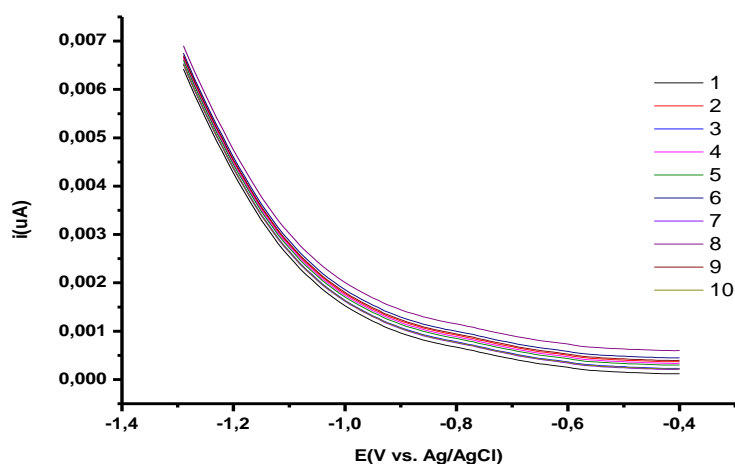


Figura 22 Voltamperograma del electrolito de soporte ácido acético/acetato de sodio en ausencia del metal (blancos) para determinación de límites de detección y cuantificación.

Tabla 6 Límites de detección y cuantificación de Cd(II) en BDD

Medición	Int. Corriente (A)
1	9,46E-04
2	8,96E-04
3	9,57E-04
4	8,62E-04
5	8,56E-04
6	9,76E-04
7	9,36E-04
8	8,26E-04
9	9,21E-04
10	9,46E-04
Promedio	9,10E-04
Desv. Estándar	4,98E-05
Pendiente	7,02E-06
Límite de detección (LD)	$21,29 \mu\text{g L}^{-1}$
Límite de cuantificación (LC)	$70,98 \mu\text{g L}^{-1}$

Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad)

Para el estudio de la repetibilidad y reproducibilidad del método se realizaron medidas para cada concentración de la curva de calibración, tres veces al día durante tres días. Mediante los criterios de aceptabilidad del coeficiente de Horwitz; el porcentaje de repetibilidad debe ser menor que el coef. De Horwitz dividido para dos. El anexo 3 se presentan las repeticiones realizadas para cada concentración, la desviación estándar, el coeficiente de variación y el porcentaje de repetibilidad del método. El coeficiente de Horwitz fue de 22,63%. Usando la fórmula 4 de la sección de Marco teórico se obtuvo la desviación estándar relativa de 0,38, lo que nos muestra que el método sí es repetible.

Mientras que para la precisión del método se obtuvo un porcentaje de reproducibilidad del 0,49%, el cual de acuerdo a los criterios de validación debe ser menor a los 2/3 del coeficiente Horwitz de acuerdo a esto, el método reproducible. En el anexo 4 se puede observar los datos de reproducibilidad a partir de las cuales, usando la fórmula 5 de la sección de Marco Teórico se obtuvo un porcentaje de reproducibilidad.

A continuación, se presenta un resumen de los parámetros de validación del método para la determinación de Cd sobre BDD

Tabla 7 Resumen de los parámetros de la validación del método para la determinación de Cd por DP-ASV en electrodo de BDD

Parámetro	Cd
Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	70 – 220
Coefficiente de correlación	0,9974
Límite de Detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	21,29
Límite de Cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	70,98
Coefficiente de Horwitz ($\%CV_h$)	22,63
Repetibilidad ($\% CV_r$)	0,38
Reproducibilidad ($\% CV_R$)	0,49

Determinación de As (III) mediante voltamperometría de redisolución anódica sobre un electrodo de oro

La Figura 23, muestra el Voltamperograma cíclico del electrodo de Au en H_2SO_4 0,5 M, en un rango de potencial de -0,5 V hasta +1,75 V. Se observa una señal de oxidación en +1,50 V y una señal aguda de reducción en +1,0 V que representan el comportamiento redox del oro en un medio ácido como el ácido sulfúrico. También se observó una señal cercana a 0 V asociado a la formación de hidrógeno en la superficie de electrodo.

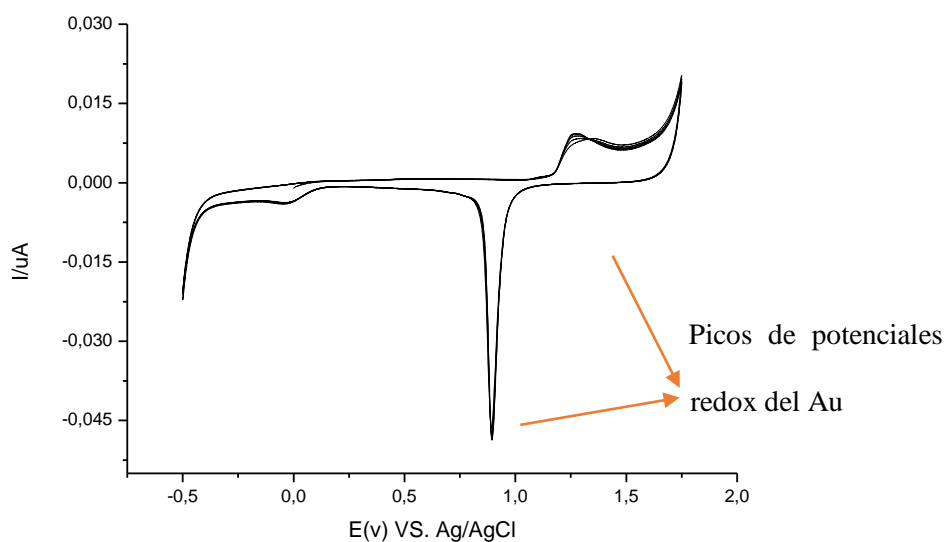


Figura 23 Voltametría cíclica de electrodo de oro en $0,5 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ en ausencia de As a una velocidad de 100 mVs^{-1}

Se realizó una voltametría cíclica para conocer el potencial en donde se genera la señal de oxidación y reducción del As y así conocer la ventana de potencial en la que se va a trabajar. En la figura 24 se observó que el potencial donde se generó la señal de reducción fue entre 0,3 y 0,4 V.

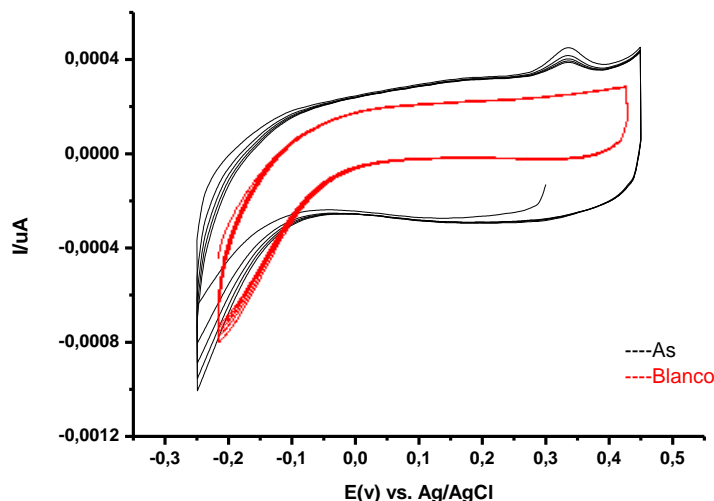


Figura 24 Voltametría cíclica de una solución de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) en $0,2 \text{ mol L}^{-1}$ HCl + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina sobre un electrodo de oro a una velocidad de $0,08 \text{ V s}^{-1}$. Voltametría cíclica del blanco ($0,2 \text{ mol L}^{-1}$ HCl + $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ de sulfato de hidracina)

Como electrolito de soporte se utilizó el ácido fuerte, pues este disminuye la resistencia que se forma en la celda y mejora la capacidad de difusión del metal hacia el electrodo. El ácido clorhídrico tiene la capacidad de formar puentes iónicos entre la superficie del electrodo de oro y los iones de As favoreciendo la electrodeposición además que mejora la capacidad de reducción del metal. En la figura 25 se puede observar que a $0,20 \text{ mol L}^{-1}$ se tiene la mejor resolución de la señal y una mayor intensidad de corriente.

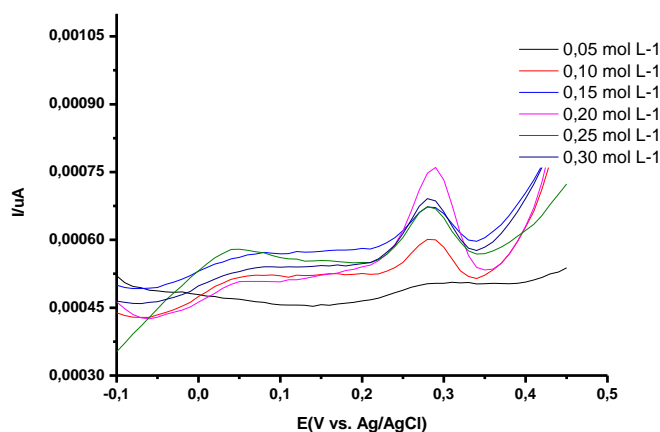


Figura 25 Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ As(III) en $0,08 \text{ mol L}^{-1}$ sulfato de hidracina a diferentes concentraciones del electrolito de soporte HCl entre $0,02 - 0,10 \text{ mol L}^{-1}$ sobre un electrodo de oro.

Para mejorar la reducción de As y lograr resultados repetibles en la cuantificación del metal en muestras reales se usó el sulfato de hidracina (Vásquez, 2019). La hidracina es un reductor ampliamente utilizado por la formación de sus subproductos (nitrógeno y agua) de fácil manejo, es utilizado como reductor en la cuantificación de nitritos en aguas. Su poder antioxidante favorece la reproducibilidad de las medidas y controla la acción de iones que quieran interferir con la cuantificación del As(III).

La Figura 26 muestra que existe un aumento de intensidad de corriente a medida que aumenta la concentración, pero existe una estabilidad entre las concentraciones de 0,06 y 0,08 mol L⁻¹, por lo que se realizó repeticiones y se escogió la 0,08 mol L⁻¹ de hidracina como agente reductor por mantener constante la intensidad de corriente.

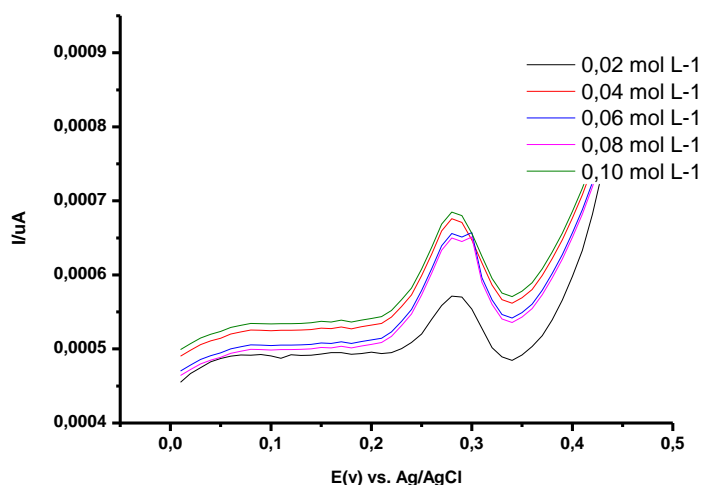


Figura 26 Voltamperograma de pulso diferencial de una solución de 10 µg L⁻¹ As en 0,2 mol L⁻¹ HCl a distintas concentraciones de entre 0,02 y 0,10 mol L⁻¹ de sulfato de hidracina.

En la Figura 27 se muestra los voltamperogramas, a partir de los cuales se optimizaron los parámetros de potencial y tiempo de preconcentración. En la parte a) se encuentra que la señal con mejor resolución y mayor intensidad de corriente fue en -0,4 V, mientras que en la b) el aumento del tiempo, aumento la intensidad de corriente, por ello se buscó un rango de equilibrio escogiendo los 60 segundos.

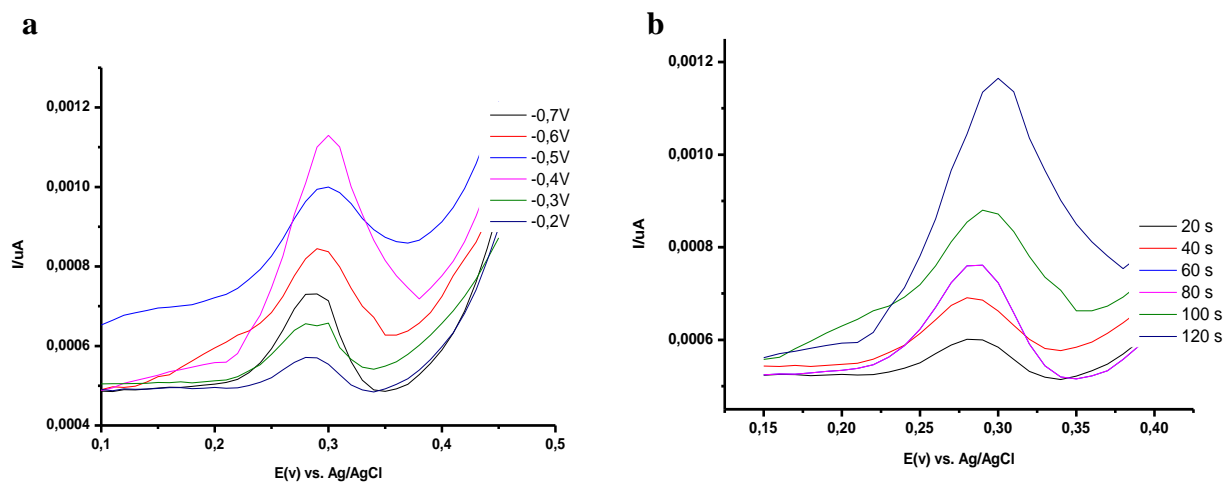


Figura 27 Voltamperogramas por pulso diferencial a) potencial de preconcentración variación de -0,2 a -0,7 V y b) tiempo de preconcentración entre 20 a 120 segundos sobre un electrodo de BDD

A continuación, se presenta la tabla 8 las condiciones experimentales finales para la determinación de As (III) mediante voltamperometría de redisolución anódica por pulso diferencia (DPASV).

Tabla 8 Parámetros optimizados para la determinación de As(III) por DPASV sobre un electrodo de oro

Parámetros de la voltametría de pulso diferencial	
Init E (V)	0
Final E (V)	0,45
Incr E (V)	0,01
Amplitude (V)	0,075
Pulse Width (s)	0,05
Sampling Width (s)	0,00167
Pulse Period (s)	0,5
Quiet Time (s)	2
Sensitivity (A/V)	1.e-004
Parámetros de Preconcentración	
Potencial (V)	-0,4
Time (s)	60

Curva de Calibración

Se realizó la curva de calibración de estándar externo para la detección de As (III) en los rangos de concentración de 8 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$.

Linealidad

Como se observa en la Figura 28 en el rango de 8 a 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ existe un coeficiente de correlación de 0,990, esto quiere decir que existe una buena relación entre los valores; al estar el valor cerca de 1 se dice que hay una correlación positiva, lo que significa que a medida que una variable aumenta o disminuye la otra lo hace de la misma manera. Esto asegura que mediante la interpolación de datos se puede medir la concentración desconocida de cualquier muestra.

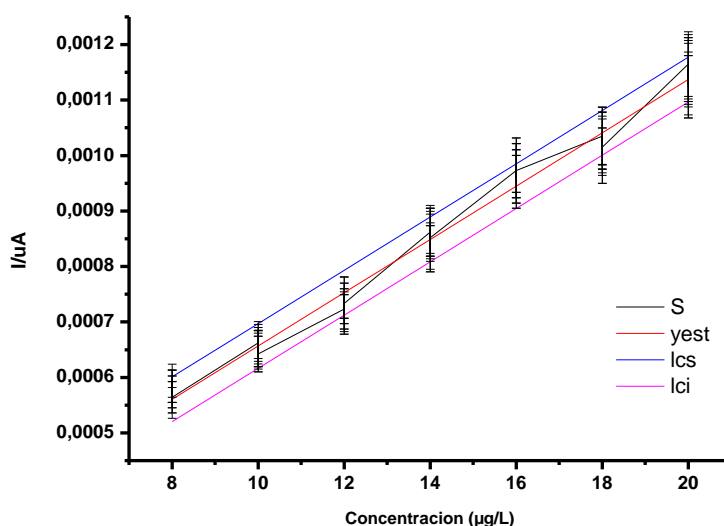


Figura 28 Curva de calibración (S) de As por DPASV sobre un electrodo de oro, y sus límites de confianza superior (lcs) e inferior (lci).

En la Figura 29 se muestra el Voltamperograma, las señales obtenidas de As en el electrolito de soporte de ácido clorhídrico/sulfato de hidracina usando un electrodo de oro

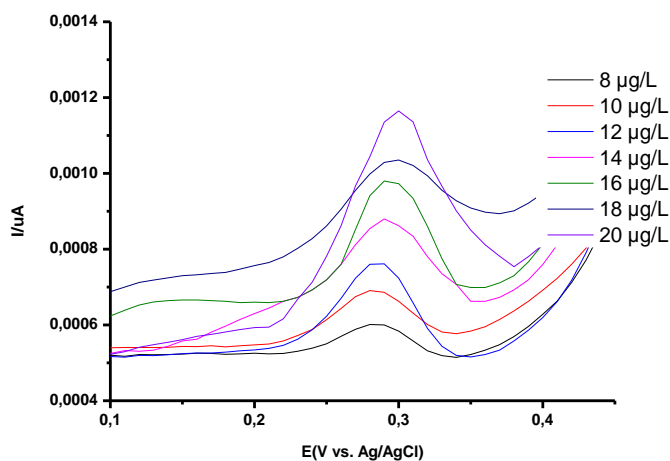


Figura 29 Voltamperograma de pulso diferencial a distintas concentraciones de As en 0,2 mol L^{-1} HCl + 0,08 mol L^{-1} de sulfato de hidracina sobre un electrodo de oro

Límite de detección y cuantificación

Se realizó una voltamperometría para la determinación del límite de detección y cuantificación del método para medir As (III), de la misma forma que en el Cd. Como se observa en la Tabla 9, el límite de detección fue de $1,175 \mu\text{g L}^{-1}$ y el límite de cuantificación del método es de $3,917 \mu\text{g L}^{-1}$.

Tabla 9 Limite de detección y cuantificación del método para la determinación de As(III) mediante DPASV sobre un electrodo de oro

Medición	Int.Corriente (A)
1	5,13E-04
2	4,95E-04
3	4,88E-04
4	4,76E-04
5	4,70E-04
6	4,67E-04
7	4,65E-04
8	4,62E-04
9	4,59E-04
10	4,51E-04
Promedio	4,74E-04
SD	1,88E-05
Límite de detección (LD)	$1,175 \mu\text{g L}^{-1}$
Límite de cuantificación (LC)	$3,917 \mu\text{g L}^{-1}$

Precisión (Repetibilidad y Reproducibilidad)

Para el estudio de la repetibilidad y reproducibilidad del método se realizó la medición de cada concentración de la curva de calibración, tres veces al día durante tres días.

Mediante los criterios de aceptabilidad del coeficiente de Horwitz; el porcentaje de repetibilidad debe ser menor que el coeficiente de Horwitz dividido para dos. El anexo 5 se puede observar las repeticiones realizados para cada concentración, la desviación estándar, el coeficiente de variación y el porcentaje de repetibilidad del método. El coeficiente de Horwitz fue de 22,63; usando la fórmula 3 de la sección de Marco teórico se obtuvo el valor de repetibilidad de 1,51. En el anexo 6 se puede observar los datos de reproducibilidad a

partir de las cuales, usando la fórmula 4 y los criterios de validación este valor debe ser menor a los 2/3 del coeficiente Horwitz; se obtuvo un porcentaje de reproducibilidad de 2,40 %; lo que quiere decir que el método para la cuantificación de As (III) es repetible y reproducible.

A continuación, se presenta un resumen de los parámetros de validación del método para la determinación de As (III).

Tabla 10 Resumen de los parámetros para la determinación de As (III) por DPASV sobre electrodo de oro

Parámetro	As (III)
Rango lineal ($\mu\text{g L}^{-1}$)	8-20
Coefficiente de correlación	0,9901
Límite de Detección ($\mu\text{g L}^{-1}$)	1,175
Límite de Cuantificación ($\mu\text{g L}^{-1}$)	3,917
Coefficiente de Horwitz	22,63
Repetibilidad (%)	1,51
Reproducibilidad (%)	2,40

Para la validación del método, se realizó la medición de los metales mediante Absorción Atómica, como método de referencia, por llama para el Cd (II) y mediante generación de hidruros para el As (III).

Método de Absorción Atómica

En la Figura 30-a, se muestra la curva de calibración de Cd (II) obtenida por AAS, en un rango de concentración de 0,01 a 1 mg L⁻¹; mientras que en la Figura 30-b se muestra la curva de As(III) entre 2 ngL⁻¹ a 10 ngL⁻¹. Una vez obtenidos las curvas de calibración se midieron las muestras por triplicado.

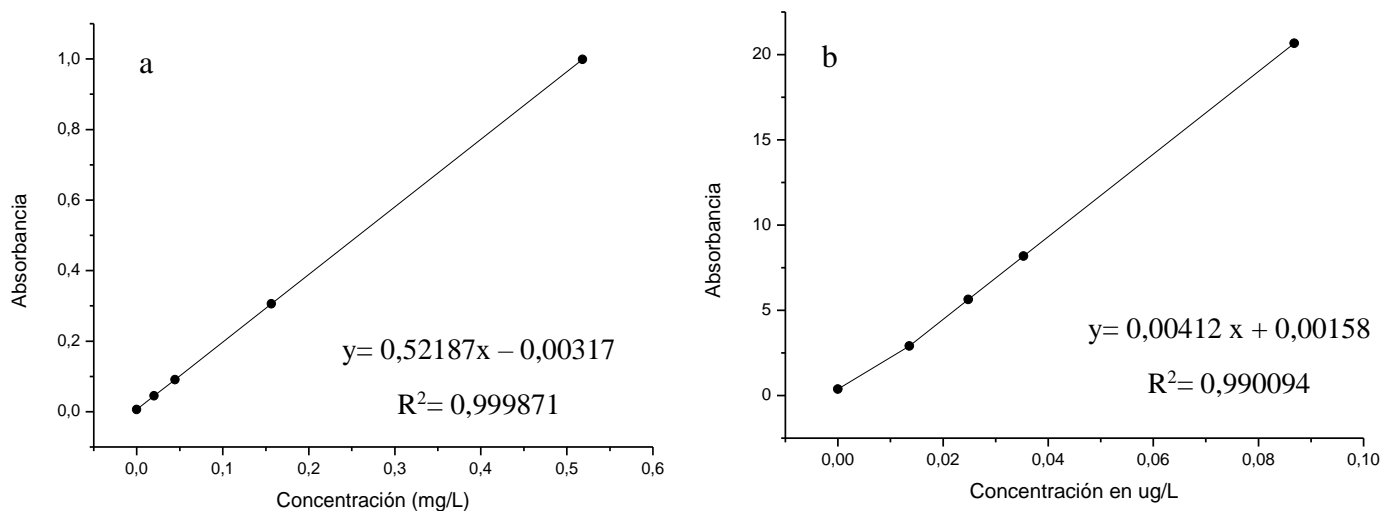


Figura 30 Curva de calibración a) Cd mediante llama y b) As mediante generación de hidruros

Método de Adición Estándar mediante DPASV

Para la determinación de la concentración de los metales se utilizó el método de adición estándar y se midió las muestras de hollín por triplicado. A continuación, se presenta las concentraciones obtenidas por DPASV y Absorción Atómica para Cd (II) y As(III). En la Tabla 11 se muestra las concentraciones obtenidas de los metales en las muestras de hollín en µg L⁻¹ y mg kg⁻¹, para el posterior análisis sobre el cumplimiento de la normativa.

Las concentraciones fueron transformadas de µg mL⁻¹ a mg kg⁻¹ usando la siguiente fórmula:

$$\frac{C \frac{\text{mg}}{\text{L}} * 0,025 \text{ L}}{\text{PM g}} * \frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ Kg}}$$

Donde:

C: concentración en mg L⁻¹

PM: peso de la muestra en g

Tabla 11 Concentraciones de Cd(II) y Ar(III) en muestras de hollín mediante DPASV y Absorción Atómica

	Cd		As		Cd		As	
	DPASV	FAA	DPASV	FAA	DPASV	FAA	DPASV	FAA
Muestra 1								
	Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)		Concentración (mg Kg^{-1})		Concentración (mg Kg^{-1})	
1	2,06	Bajo límite de detección	12,4	16,0	0,511	Bajo límite de detección	3,1	4
2	1,99		14,0	16,4	0,499		3,5	4,1
3	1,95		11,2	15,4	0,487		2,8	3,9
Promedio	2		12,53	15,933	0,50		3,13	4,00
Muestra 2								
1	72,6	70,03	14,0	14,08	18,17	17,5	3,5	3,52
2	72,5	73,01	14,0	14,12	18,12	17,4	3,5	3,53
3	72,4	73,06	14,0	14,09	18,09	17,5	3,5	3,51
Promedio	72,52	72,03	14,0	14,09	18,13	17,47	3,5	3,52
Muestra 3								
1	74,4	73	16,8	15,1	18,6	18,25	4,3	3,81
2	74,8	73,1	16	15,2	18,7	18,27	4,5	3,8
3	75,12	73,06	15,6	15,3	18,78	18,28	3,9	3,81
Promedio	74,44	73,05	16,13	15,2	18,69	18,27	4,23	3,81
Muestra 4								
1	78,3	77,0	76,5	79,4	19,59	19,25	19,13	19,84
2	78,5	76,9	76,8	79,7	19,58	19,24	19,12	19,83
3	76,8	77,1	76,44	79,36	19,16	19,27	19,11	19,84
Promedio	77,86	77	76,58	79,49	19,44	19,25	19,12	19,84
Muestra 5								
1	134,6	122	10080	1193	33,65	30,5	2511,98	2958,04
2	134,5	121,6	10080	1188	33,63	30,4	2511,98	2958,03
3	135,0	122,4	1005	1184	33,75	30,6	2511,99	2958,01
Promedio	134,7	122	10070	1188,33	33,68	30,5	2511,98	2958,03

Análisis de muestras de hollín

La determinación de metales en distintas matrices se realiza mediante diferentes métodos analíticos, en la electroquímica se usa la voltamperometría de redisolución anódica mediante onda cuadrada o pulso diferencial, cambiando el electrodo de trabajo dependiendo del metal, entre otros, estas variantes alteran los parámetros analíticos en el método. Tafur (2016) en su trabajo realizó la cuantificación simultánea de Cd y Pb mediante ASV usando onda cuadrada, con un electrodo de trabajo de BDD y un electrolito soporte de acetato de amonio para el Cd se obtuvo límites de detección y cuantificación de 0,69 y 1,45 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente. La diferencia con el presente trabajo fue en la técnica ya que se cambió la onda cuadrada por pulso diferencial y el electrolito soporte de acetato de amonio a ácido acético/acetato de sodio, esto último influyó en la diferencia con los límites de detección y cuantificación, ya que con el acetato de amonio se logró valores más bajos, mientras que con el acetato de sodio el rango de concentraciones estuvo cerca del límite de cuantificación esto pudo deberse a que existe una mejor relación entre el metal y el acetato de amonio en comparación con el ácido acético/acetato de sodio sin embargo aún se debe considerar el uso de la técnica y el electrodo de trabajo. Además se debe tomar en consideración que el método desarrollado por Tafur y el resto de investigadores se realizan en muestras de agua y el presente trabajo con muestras de hollín cuyas investigaciones en cuanto a caracterización y cuantificación son escasas.

En cuanto al As, uno de los trabajos con los que se puede realizar una comparación es la investigación de Vásquez-Nova (2019) cuya metodología es similar a la desarrollada en este documento pues se usó el mismo tipo de electrodo de trabajo y electrolito de soporte con la única diferencia entre la metodología de onda cuadrada y pulso diferencial; se obtuvieron límites de detección y cuantificación de 3,64 y 7,07 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente, estos valores fueron mayores a los obtenidos en el presente trabajo, esto pudo deberse al

cambio en las condiciones de trabajo dentro del potenciómetro pues los parámetros de tiempo y potencial de preconcentración fueron mayores a los reportados por Vásconez-Novoa.

El estudio del material particulado abarca la caracterización y cuantificación de metales como: Al, Ca, Fe, Mg, Mn, Pb, Cd, etc., proveniente de la combustión de los combustibles fósiles, como la gasolina y el diésel. El trabajo de Yang, Hsi-Hsien (2019) describió la composición química en $PM_{2,5}$, analizando 21 elementos metálicos. Uno de los metales analizados fue el Cd cuya concentración en $mg\ Kg^{-1}$ en diésel no fue detectado, sin embargo en la gasolina la concentración reportada fue de $0,168\ mg\ Kg^{-1}$. Este cambio de concentración del metal se debe a que la presencia del metal proviene no solo del tipo de combustible sino también de los lubricantes y/o componentes del tubo de escape liberados por abrasiones debido al tiempo de uso.

Esto último se puede aplicar al presente trabajo, ya que el modelo de banco de prueba usado, tiene como característica el poder acoplar cualquier motor (que use gasolina o diésel) manteniendo las otras partes intactas; es decir que se comparte un mismo tubo de escape, y se puede asumir la posibilidad que queden remanentes de hollín producidas de otras emisiones causando el aumento de la concentración del metal generado originalmente.

El trabajo de Dwivedi et al. (2006) demuestra que la cantidad de material particulado (hollín) depende de la naturaleza del combustible fósil. En su trabajo se caracterizó las emisiones de partículas entre el diésel mineral y el B20 compuesto por 20% biodiesel y 80% diésel, se estudiaron 9 elementos metálicos, entre ellos el Cd el cual tuvo presencia en el diésel con $0,52\ \mu g\ g^{-1}$, sin embargo, en el biodiesel y el aceite lubricante no se logró detectar; según Dwivedi al aumentar la carga del motor existe una disminución en la emisión de metales lo que genera menores concentraciones, esto lo corrobora Sharma et al. (2005) que habla de que a mayor carga de motor se quema mayor combustible y se genera grandes

cantidades de partículas, pero el contenido de metal disminuye. Los resultados en el presente trabajo concuerdan con los estudios anteriores ya que, si se observa en la tabla 11 para la determinación de Cd(II) en la muestra M1, que corresponde a 3200 rpm se obtuvo $0,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ un valor pequeño en comparación a las muestras 2 y 3 que corresponden a las velocidades 2400 y 1600 con una concentración mayor de metal entre $18,13$ y $18,69 \text{ mg Kg}^{-1}$ siguiendo la teoría de que a mayor velocidad menor cantidad de metal, a pesar de no tener una diferencia significativa entre las dos velocidades. Lo mismo sucede con el As (III) la tendencia de disminuir la concentración de metal conforme aumenta la velocidad se mantiene, sin embargo, la diferencia de concentraciones entre velocidades no es tan visible como el Cd(II) pues la M1 obtuvo un valor de $3,13 \text{ mg Kg}^{-1}$, M2 $3,5 \text{ mg Kg}^{-1}$ y M3 $4,23 \text{ mg Kg}^{-1}$.

La investigación de Raysoni (2016) habla sobre la cantidad de material particulado y su composición, en donde se evaluaba la especie de PM en interiores y exteriores en escuelas y residencias en el centro urbano ecuatoriano, aquí se analiza los niveles de PM_{10-2.5} en las diferentes zonas, demostrando que los diferentes parámetros meteorológicos y tipo de convivencia afectan a los niveles de PM en el ambiente. Esto explicaría el porqué de las diferencias entre las concentraciones de metales entre las muestras del banco de pruebas y las calles de Quito, pues en las zonas de alto tráfico, se pudo observar que las concentraciones de los metales son altas, pues la M4 obtuvo $19,25 \text{ mg Kg}^{-1}$ de Cd(II) y $19,12 \text{ mg Kg}^{-1}$ de As (III) y la M5 obtuvo $33,68 \text{ mg Kg}^{-1}$ de Cd(II) y $2511,98 \text{ mg Kg}^{-1}$ As(III). Adicionalmente la alta concentración de los metales se puede deber a que al momento del muestreo al ser una zona de alto tráfico vehicular el hollín recolectado provenía de diferentes fuentes, de más de un vehículo, cada uno a diferentes tipos de motor, con combustibles de diferentes marcas, temperatura, etc.

Comparación de los resultados obtenidos con la NORMATIVA

Para conocer si las concentraciones de los metales pesados (Cd-As) en el hollín formado a partir de la combustión del diésel, se encuentran dentro o no de la normativa se analiza los criterios del Anexo 2 del libro VI del texto unificado de legislación secundaria del ministerio del ambiente, con el cual se debe categorizar los lugares de muestreo, con el fin de conocer los límites de concentración de metales para cada caso; para las muestras del Banco de pruebas de la ESPE se trató como residencial ya que el motor del banco de pruebas de la ESPE no puede trasladarse a una fuente fija, mientras que, para las muestras de la calle, San Blas y los Túneles se trató como comercial.

En la tabla 1 (Anexo 7) se muestran los criterios de calidad del suelo donde se destaca las concentraciones de los parámetros inorgánicos en donde se muestra que el As debe tener una concentración máxima de 12 mg Kg^{-1} en zonas residenciales, comerciales, industriales y/o agrícolas, mientras que para el Cd de 4 mg Kg^{-1} en zonas residenciales; 10 mg Kg^{-1} para zonas comerciales e industriales y 2 mg Kg^{-1} en zonas agrícolas.

Para el Cd las muestras tomadas del banco de pruebas varían su concentración entre sí, solo la muestra 1 que corresponde a la velocidad de 3200 rpm entra en los límites permitidos, pues no superan el 4 mg Kg^{-1} , sin embargo, las muestras 2 y 3, es decir las velocidades 2400 y 1600 rpm no cumplen con la normativa pues su concentración es mucho más alta, al igual que la de San Blas cuenta con $19,44 \text{ mg Kg}^{-1}$ y la de los Túneles con $33,68 \text{ mg Kg}^{-1}$ superando por mucho los límites permitidos.

En cuanto al As el máximo permisible es de 12 mg Kg^{-1} , las muestras del banco de pruebas entran en los limite permisibles sin embargo en la muestra de San Blas supera el límite, pero no tanto como el de los túneles, $2511,98 \text{ mg Kg}^{-1}$, un valor extremadamente alto.

ANÁLISIS DE ESTADÍSTICO

Para conocer si existen diferencias significativas entre los resultados obtenidos por el método desarrollado mediante ASV y el método de referencia por Absorción Atómica, se realizó un análisis estadístico por Prueba t para dos muestras, suponiendo varianzas desiguales y un análisis de varianzas (ANOVA) para cada muestra.

Para el análisis estadístico en la Prueba t, fue necesario entender que el intervalo de confianza se ve afectado por el tamaño de muestra, ya que una gran cantidad podría resaltar los más mínimos e insignificantes cambios, por el contrario, una pequeña cantidad podría evitar que se tomen en cuenta cambios significativos, cuál sea el caso es necesario tomar en cuenta que este error afecta a la decisión de aceptar o rechazar la hipótesis. Sin embargo, el análisis de ANOVA evalúa las medias de dos o más poblaciones iguales que sigan una distribución relativamente normal con varianzas igual, pero sin cumplir esta regla, el análisis de ANOVA dan buenos resultados.

Para el análisis de la Prueba t de dos muestras suponiendo varianzas desiguales se realiza la siguiente hipótesis:

Ho: Existen diferencias significativas entre medias de los datos obtenidos

$T_{cal} > T_{crit} \rightarrow$ Rechaza la Ho

Para el análisis de varianzas se realiza la siguiente hipótesis:

$F_{cal} > \text{valor críticos}$: Las diferencias entre medias no son significativos

Tabla 12 Resumen del análisis estadísticos : prueba t y ANOVA

	Cd	As	Cd	As	
Prueba t			ANOVA		
Muestra 1					
Estadístico t	NA	4,111	F	NA	16,9
Valor crítico		2,919	Valor crítico		7,708
Muestra 2					
Estadístico t	16,220	3,464	F	263,11	12
Valor crítico	2,132	2,919	Valor crítico	7,708	7,708
Muestra 3					
Estadístico t	8,079	2,419	F	65,275	5,849
Valor crítico	2,919	2,919	Valor crítico	7,708	7,708
Muestra 4					
Estadístico t	1,338	107,5	F	1,791	11556,25
Valor crítico	2,919	2,353	Valor crítico	7,708	7,708
Muestra 5					
Estadístico t	46,281	47310,039	F	1,30 E ⁻⁰⁶	22382398
Valor crítico	2,22 E ⁻⁵	2,353	Valor crítico	7,708	7,708

Cd(II)

Para M1, no fue posible realizar el análisis estadístico, porque los resultados obtenidos mediante el método de referencia de absorción atómica con llama dieron concentraciones menores a su límite de detección.

El análisis de la prueba t de las muestras 2 y 3 que corresponden al hollín recolectado del banco de pruebas, muestra que no existen diferencias significativas entre las medias de los datos de los dos métodos analizados, esto se verificó también al realizar un análisis ANOVA que también señaló que no existen diferencias estadísticamente significativas. Sin embargo, para la muestra 4 correspondiente al hollín recolectado en el sector de los Túneles

se puede observar que sí existe diferencia significativa entre las medias de los datos, esto concuerda con lo obtenido en el análisis ANOVA cuyo valor F calculado fue menor al crítico que puede significar que si existen diferencias estadísticamente significativas entre medias. En la muestra 5 que correspondiente al hollín recolectado en el sector de San Blas sucedió algo similar a la muestra 4, sin embargo, la Prueba t demostró que no existen diferencias entre las medias de los métodos, pero al realizar el análisis de ANOVA se obtuvo un resultado diferente donde se muestra que si hay diferencias estadísticamente significativas.

La diferencia entre los resultados obtenidos de los análisis estadísticos, sobre la existencia o no de diferencias significativas entre métodos adquiridos mediante la prueba t y ANOVA, de las muestras de hollín recolectado del banco de pruebas y las muestras de hollín de las calles de Quito, puede deberse principalmente por el factor de tamaño de muestra; se podría aumentar el tamaño de muestra para lograr que las medias sean más estables y representativas y confirmar el resultado.

As(III)

El análisis de la Prueba t de student y el análisis de varianzas ANOVA para las muestras 1 y 2 correspondiente al hollín del banco de pruebas, se obtuvo que no existen diferencias estadísticamente significativas; sin embargo, la muestra 3 tuvo como resultado que existían diferencias estadísticamente significativas, si se observa los resultados de las concentraciones en la Tabla 11 se puede apreciar las diferencias. Al igual que en el Cd para asegurar el resultado se podría aumentar el tamaño de muestra, ya que el resultado del análisis estadístico diferente al resto puede deberse a errores aleatorios que involucran directamente el tamaño de muestra, la variabilidad individual e interindividual, y la magnitud de las diferencias entre las medias obtenidas de ambos métodos. En cuanto a las muestras 4 y 5 provenientes de las calles de Quito, tanto los análisis mediante la prueba t de student y

el análisis de varianzas ANOVA tuvieron como resultado que no existe diferencias estadísticamente significativas.

Las variaciones sobre la existencia de diferencias estadísticamente significativas entre el método electroquímico desarrollado (DPASV) y el método de referencias mediante AA pueden deberse a la sensibilidad y selectividad de los métodos y la robustez del equipo, pues el método electroquímico de voltamperometría de redisolución anódica tiene la capacidad de estudiar los diferentes niveles de oxidación de los metales, mientras que la espectrofotometría de absorción atómica cuantifica la totalidad del metal. Adicionalmente se puede considerar la naturaleza de las muestras, ya que las muestras obtenidas en las calles de Quito no provienen exclusivamente de motores de combustión interna que usen diésel, sino también de motores de explosión o motor a gasolina.

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

Se logró el desarrollo y optimización de un método para la determinación de Cd(II) y As(III) mediante ASV, obteniendo límites de detección y cuantificación más bajos que los del método de referencia (absorción atómica) y porcentajes de repetibilidad y reproducibilidad que aseguran el uso del método para obtener concentraciones confiables de los metales pesados en una muestra de hollín.

Las concentraciones de las muestras de hollín provenientes del banco de pruebas, muestras control, presentaron que a velocidades mayores a 3200 rpm las concentraciones de Cd(II) no sobrepasan los límites permitidos, sin embargo, a velocidades menores no se cumple la normativa, por otro lado, el metaloide As(III) cumple la normativa.

Las concentraciones de las muestras tomadas de la calle presentan alta concentraciones de Cd(II) y As(III) o que difiere de las muestras control, por lo que se concluye que la contaminación ambiental de este metal y metaloide se debe a la acumulación de partículas de hollín que provienen de los distintos vehículos que transitan por la zona.

El análisis estadístico (t-student) mostró que no existen diferencias significativas entre las diferentes técnicas utilizadas para cuantificar concentraciones de los metales.

RECOMENDACIONES

Se recomienda el estudio del Cd(II) usando un microelectrodo que permite mejorar la sensibilidad del método y la detección de concentraciones más bajas del metal.

Además de se recomienda el estudio del As (III) con otros electrolitos de soporte que puedan mejorar la transferencia de iones en la celda electrolítica; Sawyer, (1956), propone opciones como NH_3 , NH_4Cl , HCl , H_2 tart-1M HCl , entre otros.

Realizar una cuantificación de Cd(II) y As(III) o en hollín proveniente de la combustión de gasolina, con el fin de comparar las concentraciones obtenidas con diésel y comprobar si existe una acción que provoque una variación o error en la cuantificación de metales realizado por el método de voltamperometría de redisolución anódica mediante pulso diferencial en las muestras de hollín recolectados en zonas de alto tráfico de Quito.

Referencias Bibliográficas

- Atkins, P. (2007). Principios de química : los caminos del descubrimiento -. Retrieved from <https://books.google.com.ec/books?id=0JuUu1yWTisC&pg=PA444&dq=electroquimica&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwik89uswvflAhURvVkKHW5FCb44ChDoAQhAMAQ#v=onepage&q=electroquimica&f=false>
- Baird, C. (2001). Química ambiental (Reverte, Ed.).
- Barón-Jaimez, M.R. Joya et al.(2013), "Anodic stripping voltammetry-ASV for determination of heavy, " J.Phys. Conf. Ser., vol 466,p.12023.
- Castillo Aguilar, B., & González Hernández, R. (1996). Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. Revista Cubana de Farmacia. Revista Cubana de Farmacia, 30, 1. Retrieved from http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75151996000100009&lng=es&tlng=es.
- Camean, A. (1995). Toxicología avanzada. Ediciones Díaz de Santos.
- Campos, E. C. (1994). Control de calidad de insumos y dietas acuicolas. Retrieved April 27, 2020, from <http://www.fao.org/3/ab482s/AB482S04.htm>
- Cao Det Norske Veritas, L., & Frankel, G. S. (2012). Supporting Electrolyte for Corrosion and Cracking Studies in Deaerated Simulated Fuel Grade Ethanol Microstructure and the Mechanical Properties of Steels View project corrosion protection of aluminum alloy View project. Article in Journal of The Electrochemical Society. <https://doi.org/10.1149/2.002302jes>
- Center for History and New Media. (n.d.). Guía rápida. Retrieved from http://zotero.org/support/quick_start_guide
- Conceptos básicos sobre el material particulado (PM), por sus siglas en inglés (EPA) en español (US EPA). (n.d.). Retrieved from <https://espanol.epa.gov/espanol/conceptos-basicos-sobre-el-material-particulado-pm-por-sus-siglas-en-ingles>
- Cornelis, R., & Nordberg, M. (2007). Handbook on the Toxicology of Metals. Retrieved from https://books.google.com/books/about/Handbook_on_the_Toxicology_of_Metals.html?hl=es&id=ZFxzAwAAQBAJ
- Correa, M. (2016). Ecotoxicología del cadmio, riesgo para la salud por la utilización de suelos ricos en cadmio (Universidad Complutense). Retrieved from [https://eprints.ucm.es/49137/1/CARMEN CORREA GARCIA %281%29.pdf](https://eprints.ucm.es/49137/1/CARMEN_CORREA_GARCIA_%281%29.pdf)
- Dwivedi, D., Agarwal, A., & Sharma, M. (2006). Particulate emission characterization of a biodiesel vs diesel-fuelled compression ignition transport engine: A comparative study. Atmospheric Environment, 40(29), 5586–5595. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.05.005>
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L., Soto, M., ... Sandoval, S. (2010). Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “Aspectos generales sobre la validación de métodos” (Soraya San). Santiago.

- España, C. (2018). Determinación de arsénico en suelos usando voltamperometría de redisolución anódica: revisión bibliográfica y aproximación experimental. Universidad Nacional de Colombia.
- Espinoza, P. (2017a). 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>
- Espinoza, P. (2017b). Electrochemical determination of arsenic in natural waters using carbon fiber ultra-microelectrodes modified with gold nanoparticles.
- Galvão, L. (1987). Arsenico. Retrieved from <http://iris.paho.org/xmlui/bitstream/handle/123456789/31247/arsenico1987-spa.pdf?sequence=1>
- Gómez-Biedma, S. (2002). Análisis electroquímico. *Revista de Diagnóstico Biológico*, 51, 18–27. <https://doi.org/0034-7973>
- González, M. (2012). Voltamperometría de {Redisolución} {Anódica}. {Fundamento} teórico. (Universidad de Cadiz). Retrieved from <https://rodin.uca.es/xmlui/handle/10498/14709>
- Ibáñez, C. A. (2004). Los sistemas terrestres y sus implicaciones medioambientales. Ministerio de Educación.
- Rangel Montoya, Edelweiss Airam, Montañez Hernández, Lilia E., Luévanos Escareño, Miriam P., & Balagurusamy, Nagamani. (2015). Impacto del arsénico en el ambiente y su transformación por microorganismos. *Terra Latinoamericana*, 33(2), 103-118. Recuperado en 25 de mayo de 2020, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0187-57792015000200103&lng=es&tlng=es.
- Ronald J., G. (2009). Química. In *Química* (pp. 721–767). Retrieved from <https://books.google.com.ec/books?id=dlGugYOOwxQC&pg=PA721&dq=electroquímica&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwikq5mExPflAhWjzlkKHZZGD0c4FBDoAQg2MAI#v=onepage&q&f=false>
- Londoño, F. (2016). Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. *Biotecnología En El Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 14(2), 145–153. [https://doi.org/10.18684/BSAA\(14\)145-153](https://doi.org/10.18684/BSAA(14)145-153)
- Lou, X., & Singh, P. M. (2010). Role of water, acetic acid and chloride on corrosion and pitting behaviour of carbon steel in fuel-grade ethanol. *Corrosion Science*, 52(7), 2303–2315. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.03.034>
- Ortiz, D. (2015). Aplicación de técnicas electroanalíticas en la determinación de cadmio en agua potable. UTMACH.
- Macías, P. (2015). Determinación de metales pesados ({Pb}, {Cd}, {Cr}) en agua y sedimentos de la zona estuarina del río {Tuxpan}, {Veracruz} (Universidad Veracruzana). Retrieved from https://www.uv.mx/pozarica/mca/files/2019/05/G01_PATRICIA-GUADALUPE-MACIAS-HERNANDEZ.pdf
- Manhan, S. . (2006). *Introducción a la química ambiental* (Reverte, Ed.).

- Morales, R. G. E. (2006). Contaminación atmosférica urbana: episodios críticos de contaminación ambiental en la ciudad de {Santiago}. Editorial Universitaria.
- N.Howell. (1962). Standar {Methods} at. {Chemical} {Analysis} (Sixth Edition). Princenton,New Jersey.
- Niño, I. (2015). Cuantificación de cadmio en cacao proveniente occidente de {Boyacá} por la técnica analítica de voltametría. Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colomba, Tunja, Colombia.
- Principios de química : los caminos del descubrimiento - {Peter} {William}@{Atkins}, {Loretta} {Jones} - {Google} {Libros}. (n.d.). Retrieved from <https://books.google.com.ec/books?id=0JuUu1yWTisC&pg=PA444&dq=electroquimicA&hl=es-419&sa=X&ved=0ahUKEwik89uswvflAhURvVkKHW5FCb44ChDoAQhAMAQ#v=onepage&q&f=false>
- Ral. (n.d.). Motores {Diésel}.
- Ralbovsky. (n.d.). An Introducción to compact and Automotive Disel. Paraninfo.
- Raysoni, A. (2016). Evaluación de especies de {PM} en interiores y exteriores en escuelas y residencias en un centro urbano ecuatoriano de gran altitud. Retrieved from <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4893982/>
- Reyes, Y. (2016). Heavy metals contamination: implications for health and food safety. Revista Ingeniería, Investigación y Desarrollo, 16(2), 66–77.
- Rosas, H. (2001). Estudio de la contaminación por metales pesados en la cuenca del {Llobregat} (Universitat Politècnica de Catalunya.). Retrieved from <http://hdl.handle.net/10803/6978>
- Rueda, M. (2015). Retención de {Zn}, {Cd} y {Pb} por sólidos arcillosos (Univerisdad nacional de la plata). Retrieved from <http://hdl.handle.net/10915/48401>
- Sawyer, D. (1956). Electrochemistry for chemists (2nd ed.). New Yoork: JOHN WILEY.
- Sharma, M., Agarwal, A., & Bharathi, K. (2005). Characterization of exhaust particulates from diesel engine. Atmospheric Environment, 39(17), 3023–3028. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2004.12.047>
- Skoog, D.A. James; Holler F. Jamnes; Principios del Análisis Instrumental, 5°ed.; Ed. McGraw-Hill(1998), pág 219-239.
- Tafur, J. (2016). Determinación de metales pesados {Cd} ({II}),{Pb}({II}) y {Hg} ({II}),mediante voltamperometria de redisolución anodica en agua residuales miineras({Distrito} minero {Portovelo}-{Zaruma}) (Universidad Politecnica Nacinal del Ecuador). Retrieved from <https://bibdigital.epn.edu.ec/bitstream/15000/16442/1/CD-7153.pdf>
- US EPA, O. A. (2018). Conceptos básicos sobre el material particulado ({PM}, por sus siglas en inglés). US EPA. Retrieved from <https://espanol.epa.gov/espanol/conceptos-basicos-sobre-el-material-particulado-pm-por-sus-siglas-en-ingles>
- US EPA, O. R. D. (1999). {EPA} {IO} [{Inorganic}] {Compendium} {Method} {IO}-3.1: {Selection}, {Preparation}, and {Extraction} of {Filter} {Material}. US EPA. Retrieved from <https://www.epa.gov/esam/epa-io-inorganic-compendium-method-io->

31-selection-preparation-and-extraction-filter-material

- Validación. (2010). In Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición: “{Aspectos} generales sobre la validación de métodos.”
- Vásconez, M. (2019). Validación de un método para la determinación de arsénico en muestras de agua mediante voltamperometría de redisolución anódica. *Revista Técnica*, 42(1), 26–33.
- Yang, H.-H., Dhital, N. B., Wang, L.-C., Hsieh, Y.-S., Lee, K.-T., Hsu, Y.-T., & Huang, S.-C. (2019). Chemical Characterization of Fine Particulate Matter in Gasoline and Diesel Vehicle Exhaust. *Aerosol and Air Quality Research*, 19(6), 1439–1449. <https://doi.org/10.4209/aaqr.2019.04.0191>

ANEXOS

Anexo 1 Fórmulas para calcular los parámetros de desempeño de un motor en el banco de pruebas PLINT TE-46

Parámetro	Descripción
$T_q = F * r_p$	T_q : torque (N m);
$P_f = T_q * 2\pi * \frac{NR}{60}$	F: fuerza (N); r_p : radio de palanca (m);
$v_D = i * \frac{\pi * D_p^2}{4} * L * \frac{NR}{60 * K2}$	P_f : potencia al freno (kW); NR: velocidad real de giro (rpm);
$PMEF = \frac{P_f}{v_D}$	v_D : flujo volumétrico ($m^3 s^{-1}$);
$\frac{a}{c} = n_v = \frac{m_a}{m_c}$	i: número de cilindros; D_p : diámetro del pistón (m);
$cec = \frac{m_c}{P_f}$	L: longitud de carrera del pistón (m); K2=1 para motor de 2 tiempos;
$n_t = \frac{P_f}{m_c * Q_{neto}}$	PMEF: presión media efectiva ($kN m^{-2}$); a/c: relación aire combustible; m_a consumo de aire ($kg h^{-1}$); m_c : consumo de combustible ($kg h^{-1}$); cec: consumo específico de combustible ($kg kWh^{-1}$); n_t : eficiencia térmica; Q_{neto} : calor de combustión del combustible ($J g^{-1}$)

Anexo 2 Parámetros de desempeño de motor del Banco de Pruebas PLINT TE-46 necesarios para la construcción de las curvas de desempeño

Test	N	Tq	Pf	PMEF	AIRE		COMBUSTIBLE		EFICIENCIA		
					Másico	A/C	mc	CEC	nt	Vd	nv
N°	rpm	Nm	Kw	KN/m2	Kg/h		Kg/h	Kg/Kw-h	%	m3/h	%
1	3199,25	3,10	1038,75	88807,73	16,67	11,13	1,42	0,00137	17,6471984	0,0117	16,67
2	3010,74	3,17	998,42	90705,33	17,45	10,08	1,51	0,00151	15,9178695	0,0110	17,45
3	2714,98	2,90	825,00	83114,93	15,99	11,03	1,22	0,00148	16,2385827	0,0099	15,99
4	2605,77	3,55	968,98	101711,42	10,24	10,18	1,15	0,00119	20,2396087	0,0095	10,24
5	2400,00	4,29	1078,95	122964,55	9,77	9,39	1,05	0,00098	24,6910686	0,0088	9,77
6	2200,78	3,92	903,88	112337,99	9,18	8,99	0,98	0,00109	22,1745488	0,0080	9,18
7	2003,09	4,43	928,31	126759,76	5,42	8,76	0,90	0,00097	24,7745058	0,0073	5,42
8	1804,00	4,82	911,13	138145,36	4,09	5,02	0,84	0,00093	25,9912319	0,0066	4,09
9	1601,04	5,27	884,16	151049,05	2,24	3,62	0,79	0,00089	26,9591769	0,0059	2,24
10	1404,86	5,35	787,52	153326,17	1,79	2,22	0,71	0,00090	26,6833223	0,0051	1,79

Anexo 3 Resultados de la determinación de la repetibilidad de cadmio, a partir de las corrientes obtenidas.

Concentración (µg L⁻¹)	Corriente (A)	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
70	0,001463	0,001459	5,507E-06	0,38
	0,001462			
	0,001453			
100	0,001683	0,001687	3,605E-06	0,21
	0,00169			
	0,001688			
130	0,001876	0,001869	7E-06	0,37
	0,001862			
	0,001869			
160	0,002055	0,002063	7,211E-06	0,35
	0,002065			
	0,002069			
190	0,002304	0,002305	5,567E-06	0,24
	0,0023			
	0,002311			
220	0,002542	0,002535	1,127E-05	0,44
	0,002522			
	0,002541			
Porcentaje de repetibilidad (%)		0,33		
70	0,001465	0,00146	0	0
	0,001465			
	0,001465			
100	0,001695	0,00168	5,567E-06	0,33
	0,001688			
	0,001684			
130	0,001874	0,00187	4,041E-06	0,22
	0,001871			
	0,001866			
160	0,002081	0,00207	3,605E-06	0,17
	0,002076			
	0,002074			
190	0,002304	0,00230	5,033E-06	0,22
	0,00231			
	0,0023			
220	0,002537	0,00253	6,027E-06	0,24
	0,002542			
	0,00253			
Porcentaje de repetibilidad (%)		0.20		
70	0,001496	0,00147	1,905E-05	1,29
	0,001463			
	0,001463			
100	0,001695	0,00168	6,0277E-06	0,36
	0,001688			
	0,001683			
130	0,001884	0,00187	1,113E-05	0,59

	0,001862			
	0,001876			
160	0,002081	0,00206	1,833E-05	0,89
	0,002069			
	0,002045			
190	0,002304	0,00230	4,041E-06	0,18
	0,002311			
	0,002304			
220	0,002547	0,00253	1,097E-05	0,43
	0,002526			
	0,002542			
Porcentaje de repetibilidad (%)		0,38		

Anexo 4 Resultados de la determinación de la reproducibilidad de cadmio, a partir de las corrientes obtenidas.

Mediación de Corriente (A)	70 ppb	100 ppb	130 ppb	160 ppb	190 ppb	220 ppb
Día 1	0,001463	0,001683	0,001876	0,002055	0,002304	0,002542
	0,001462	0,00169	0,001862	0,002065	0,0023	0,002522
	0,001453	0,001688	0,001869	0,002069	0,002311	0,002541
Día 2	0,001465	0,001695	0,001874	0,002081	0,002304	0,002537
	0,001499	0,001688	0,001871	0,002076	0,00231	0,002542
	0,001453	0,001684	0,001866	0,002074	0,0023	0,00253
Día 3	0,001496	0,001695	0,001884	0,002081	0,002304	0,002547
	0,001463	0,001688	0,001862	0,002069	0,002311	0,002526
	0,001463	0,001683	0,001876	0,002045	0,002304	0,002542
promedio	0,001468556	0,001688222	0,00187111	0,00206833	0,00230533	0,00253656
Desviación Estándar	1,70008E-05	4,57651E-06	7,2361E-06	1,1969E-05	4,3301E-06	8,5456E-06
CV	1,16%	0,27%	0,39%	0,58%	0,19%	0,34%
Porcentaje de Repetibilidad	0,49					

Anexo 5 Resultados de la determinación de la repetibilidad de arsénico, a partir de las corrientes obtenidas

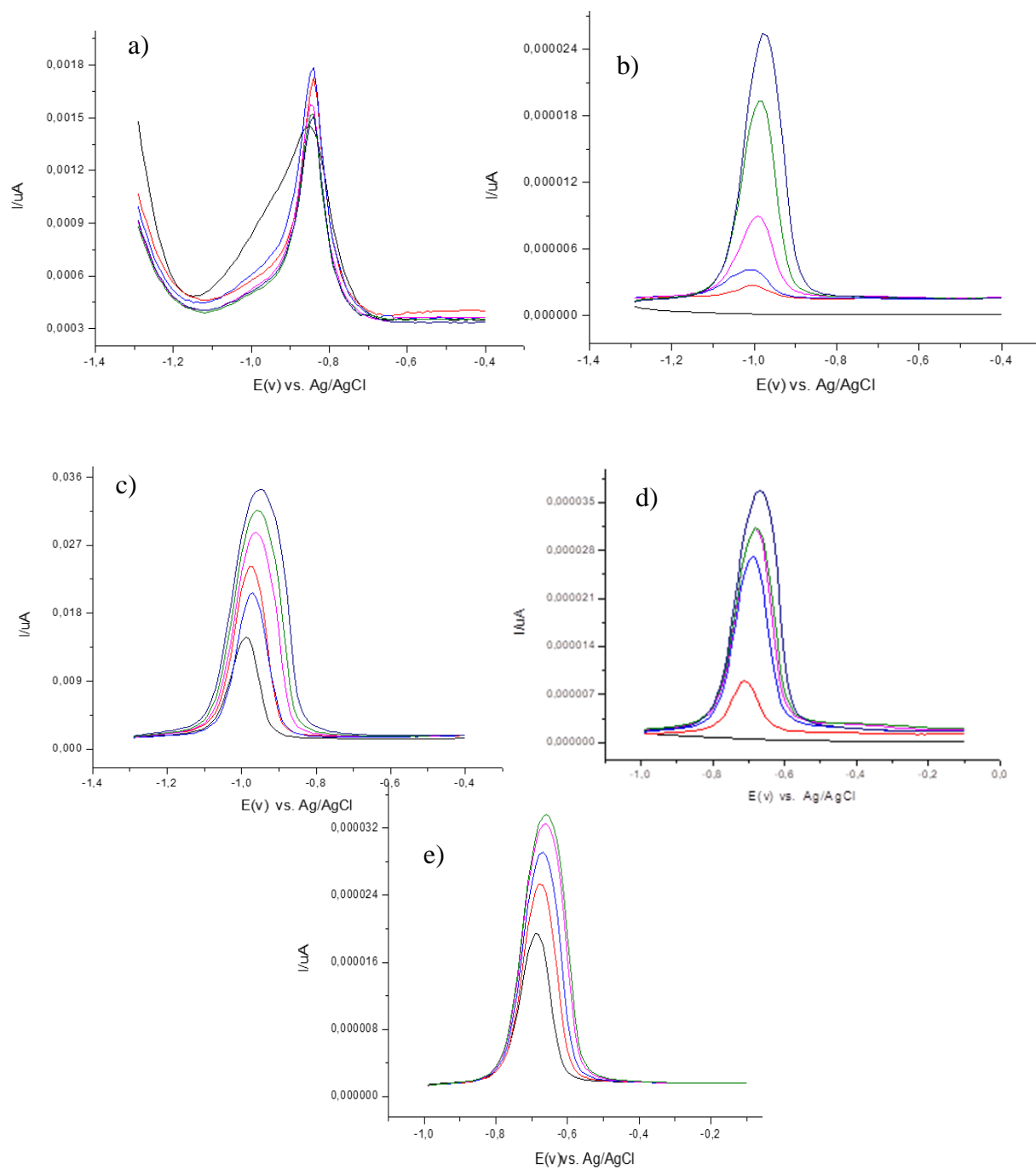
Concentración ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Corriente (A)	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
8	0,0005840	0,0005740	1E-05	1,74%
	0,0005640			
	0,0005740			
10	0,0006623	0,0006606	7,6376E-06	1,16%
	0,0006523			
	0,0006673			
12	0,0007235	0,0007268	1,5275E-05	2,10%
	0,0007135			
	0,0007435			
14	0,0007235	0,0007252	7,6376E-06	1,05%
	0,0007185			
	0,0007335			
16	0,0009728	0,0009595	1,1547E-05	1,20%
	0,0009528			
	0,0009528			
18	0,0010350	0,0010208	1,8428E-05	1,81%
	0,0010275			
	0,0010000			
20	0,0011650	0,0011550	0,00001	0,87%
	0,0011450			
	0,0011550			
Porcentaje de repetibilidad (%)		1,42%		
8	0,0005540	0,0005740	2,00E-05	3,48%
	0,0005940			
	0,0005740			
10	0,0006573	0,0006520	5,03E-06	0,77%
	0,0006473			
	0,0006513			
12	0,0007135	0,0007305	1,57E-05	2,15%
	0,0007445			
	0,0007335			
14	0,0008368	0,0008435	1,61E-05	1,91%
	0,0008618			
	0,0008318			
16	0,0009828	0,0009758	1,21E-05	1,24%
	0,0009828			
	0,0009618			
18	0,0010000	0,0010187	1,81E-05	1,78%
	0,0010200			
	0,0010361			
20	0,0011300	0,0011347	1,36E-05	1,20%
	0,0011500			
	0,0011240			
Porcentaje de repetibilidad (%)		1,79%		

8	0,0005840	0,0005773	1,15E-05	2,00%
	0,0005840			
	0,0005640			
10	0,0006423	0,0006456	5,77E-06	0,89%
	0,0006523			
	0,0006423			
12	0,0007235	0,0007252	7,64E-06	1,05%
	0,0007185			
	0,0007335			
14	0,0008318	0,0008501	1,76E-05	2,07%
	0,0008668			
	0,0008518			
16	0,0009728	0,0009695	5,77E-06	0,60%
	0,0009628			
	0,0009728			
18	0,0010260	0,0010253	1,00E-05	0,98%
	0,0010350			
	0,0010150			
20	0,0011550	0,0011463	0,0011420	1,70%
	0,0011600			
	0,0011240			
Porcentaje de repetibilidad (%)		1,33%		

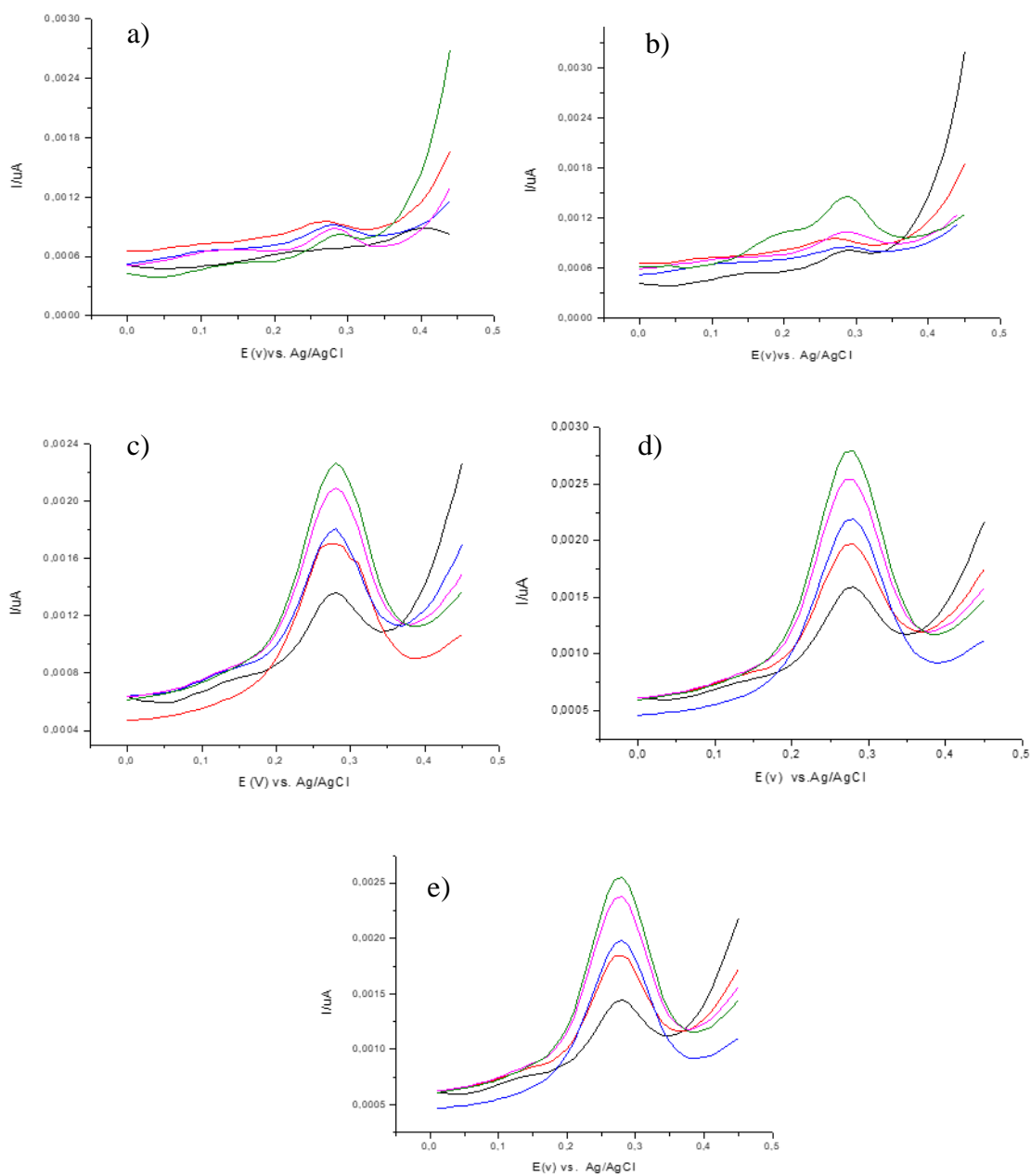
Anexo 6 Resultados de la determinación de la reproducibilidad de arsénico, a partir de las corrientes obtenidas.

Medición de corriente (A)	8	10	12	14	16	18	20
Día 1	0,000584	0,000662	0,000723	0,000723	0,000972	0,00104	0,00116
	0,000564	0,000652	0,000713	0,000718	0,000952	0,00108	0,00114
	0,000574	0,000667	0,000743	0,000733	0,000952	0,00100	0,00115
Día 2	0,000554	0,000657	0,000713	0,000836	0,000982	0,00100	0,00113
	0,000594	0,000647	0,000744	0,000861	0,000982	0,00102	0,00115
	0,000574	0,000651	0,000733	0,000831	0,000961	0,00103	0,00112
Día 3	0,000584	0,000642	0,000723	0,000831	0,000972	0,00102	0,00115
	0,000584	0,000652	0,000718	0,000866	0,000962	0,00103	0,00116
	0,000564	0,000642	0,000733	0,000851	0,000972	0,00101	0,00112
promedio	0,000575	0,000652	0,000727	0,000806	0,000968	0,00102	0,00114
Desviación Estándar	1,2693E-05	8,4722E-06	1,1843E-05	6,2155E-05	1,137E-05	1,4154E-05	1,5636E-05
CV	2,21%	1,30%	1,63%	7,71%	1,17%	1,39%	1,37%
Porcentaje de Repetibilidad	2,40						

Anexo 7 Curvas de Adición estándar para la determinación de Cd en muestras de hollín mediante DPASV sobre BDD



Anexo 8 Curvas de Adición estándar para la determinación de As en muestras de hollín mediante DPASV sobre un electrodo de oro



Muestras	Nombre	Letra
3200 rpm	M1	a
2400 rpm	M2	b
1600 rpm	M3	c
-	M4	d
-	M5	e

Anexo 9 Pruebas t-Student para Cd

- **Muestra 2**

	ASV	AA
Media	18,69333333	18,26666667
Varianza	0,008133333	0,000233333
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	8,07928836	
P(T<=t) una cola	0,007488266	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,014976533	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

- **Muestra 3**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	ASV	AA
Media	18,12666667	17,46666667
Varianza	0,001633333	0,003333333
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	4	
Estadístico t	16,22079203	
P(T<=t) una cola	4,2258E-05	
Valor crítico de t (una cola)	2,131846786	
P(T<=t) dos colas	8,45159E-05	
Valor crítico de t (dos colas)	2,776445105	

- **Muestra 4**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	ASV	AA
Media	19,44333333	19,25333333
Varianza	0,060233333	0,000233333
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	1,338308432	
P(T<=t) una cola	0,156327052	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,312654105	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

- **Muestra 5**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	ASV	AA
Media	33,6466667	30,5
Varianza	0,00413333	0,01
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	46,2817713	
P(T<=t) una cola	1,1104E-05	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	2,2208E-05	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Anexo 10 Prueba t-Student para Arsénico (III)

- Muestra 1**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	AA	ASV
Media	4	3,13333333
Varianza	0,01	0,12333333
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	4,11096096	
P(T<=t) una cola	0,02719457	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,05438914	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

- Muestra 2**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	ASV	AA
Media	4,23333333	3,80666667
Varianza	0,09333333	3,3333E-05
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	2,41854078	
P(T<=t) una cola	0,06837473	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,13674946	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

- Muestra 3**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	AA	ASV
Media	3,52	3,5
Varianza	0,0001	0
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	2	
Estadístico t	3,46410162	
P(T<=t) una cola	0,03708995	
Valor crítico de t (una cola)	2,91998558	
P(T<=t) dos colas	0,0741799	
Valor crítico de t (dos colas)	4,30265273	

- **Muestra 4**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	AA	ASV
Media	19,8366667	19,12
Varianza	3,3333E-05	1E-04
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	107,5	
P(T<=t) una cola	8,8732E-07	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	1,7746E-06	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

- **Muestra 5**

Prueba t para dos muestras suponiendo varianzas desiguales

	AA	ASV
Media	2958,02667	2511,98333
Varianza	0,00023333	3,3333E-05
Observaciones	3	3
Diferencia hipotética de las medias	0	
Grados de libertad	3	
Estadístico t	47310,0399	
P(T<=t) una cola	1,0413E-14	
Valor crítico de t (una cola)	2,35336343	
P(T<=t) dos colas	2,0826E-14	
Valor crítico de t (dos colas)	3,18244631	

Anexo 11 Análisis de Varianzas (ANOVA) para Cadmio

- **Muestra 2**

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
ASV	3	56,08	18,6933333	0,00813333
AA	3	54,8	18,2666667	0,00023333

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,27306667	1	0,27306667	65,2749004	0,00127513	7,708647422
Dentro de los grupos	0,01673333	4	0,00418333			
Total	0,2898	5				

- **Muestra 3**

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
ASV	3	54,38	18,1266667	0,00163333
AA	3	52,4	17,4666667	0,00333333

ANÁLISIS DE VARIANZA - Muestra 3

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,6534	1	0,6534	263,114094	8,4516E-05	7,708647422
Dentro de los grupos	0,00993333	4	0,00248333			
Total	0,66333333	5				

- **Muestra 4**

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
ASV	3	58,33	19,44333333	0,06023333
AA	3	57,76	19,25333333	0,00023333

ANÁLISIS

DE

VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,05415	1	0,05415	1,79106946	0,25180444	7,708647422
Dentro de los grupos	0,12093333	4	0,03023333			
Total	0,17508333	5				

- **Muestra 5**

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
ASV	3	101,03	33,67666667	0,00413333
AA	3	91,5	30,5	0,01

ANÁLISIS

DE

VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	15,13681667	1	15,13681667	2142,00236	1,30365E-06	7,708647422
Dentro de los grupos	0,028266667	4	0,007066667			
Total	15,16508333	5				

Anexo 12 Análisis de Varianzas (ANOVA) para Arsénico

• Muestra 1

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	3	9,4	3,13333333	0,12333333
Columna 2	3	12	4	0,01

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	1,12666667	1	1,12666667	16,9	0,01472059	7,70864742
Dentro de los grupos	0,26666667	4	0,06666667			
Total	1,39333333	5				

• Muestra 2

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	3	12,7	4,23333333	0,09333333
Columna 2	3	11,42	3,80666667	3,3333E-05

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,27306667	1	0,27306667	5,84933952	0,07287798	7,70864742
Dentro de los grupos	0,18673333	4	0,04668333			
Total	0,4598	5				

- **Muestra 3**

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	3	10,5	3,5	0
Columna 2	3	10,56	3,52	0,0001

ANÁLISIS DE
VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,0006	1	0,0006	12	0,0257214	7,708647
Dentro de los grupos	0,0002	4	5E-05		2	42
Total	0,0008	5				

- **Muestra 4**

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	3	57,36	19,12	1E-04
Columna 2	3	59,51	19,8366667	3,3333E-05

ANÁLISIS DE
VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	0,77041667	1	0,77041667	11556,25	4,4902E-08	7,70864742
Dentro de los grupos	0,00026667	4	6,6667E-05			
Total	0,77068333	5				

- **Muestra 5**

Análisis de varianza de un factor

RESUMEN

Grupos	Cuenta	Suma	Promedio	Varianza
Columna 1	3	7535,95	2511,98333	3,3333E-05
Columna 2	3	8874,08	2958,02667	0,00023333

ANÁLISIS DE VARIANZA

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Entre grupos	298431,983	1	298431,983	2238239871	1,1977E-18	7,70864742
Dentro de los grupos	0,00053333	4	0,00013333			
Total	298431,983	5				

Anexo 13 Norma de agua, suelos y emisiones TULSMA

REGISTRO OFICIAL™

Administración del Sr. Ec. Rafael Correa Delgado
Presidente Constitucional de la República

EDICIÓN ESPECIAL

Año III - Nº 387

Quito, miércoles 4 de
noviembre de 2015



Ministerio
del Ambiente



LEXIS
INTELIGENCIA JURÍDICA

LEY DE PROPIEDAD INTELECTUAL

Art. 10.- El derecho de autor protege también la forma de expresión mediante la cual las ideas del autor son descritas, explicadas, ilustradas o incorporadas a las obras.

No son objeto de protección:

a) Las ideas contenidas en las obras, los procedimientos, métodos de operación o conceptos matemáticos en sí, los sistemas o el contenido ideológico o técnico de las obras científicas, ni su aprovechamiento industrial o comercial, y,

b) Las disposiciones legales y reglamentarias, las resoluciones judiciales y los actos, acuerdos, deliberaciones y dictámenes de los organismos públicos, así como sus traducciones oficiales.

Registro Oficial es marca registrada del Tribunal Constitucional de la República del Ecuador.

Págs.

ACUERDOS:

083-B Refórmese el Libro IX del Texto Unificado de Legislación Secundaria ..	1
097-A Refórmese el Texto Unificado de Legislación Secundaria	6
140 Expídese el Marco Institucional para Incentivos Ambientales	79

No. 083-B

Lorena Tapia Núñez
MINISTRA DEL AMBIENTE

Considerando:

Que, el numeral 25 del artículo 66 de la Constitución de la República del Ecuador, señala que se reconoce y garantiza a las personas el derecho a acceder a bienes y servicios públicos y privados de calidad, con eficiencia, eficacia y buen trato, así como a recibir información adecuada y veraz sobre su contenido y características;

Que, el artículo 154 de la Constitución de la República del Ecuador, establece que a las ministras y ministros de Estado, además de las atribuciones establecidas en la ley, les corresponde: 1. Ejercer la rectoría de las políticas públicas del área a su cargo y expedir los acuerdos y resoluciones administrativas que requiera su gestión;

Documento con posibles errores digitalizado de la publicación original. Favor verificar con imagen.

 No imprima este documento a menos que sea absolutamente necesario.

26 Miércoles 4 de noviembre de 2015 – Edición Especial N° 387 - Registro Oficial

República del Ecuador. Registro Oficial No. 74, 10 de Mayo del 2000. Anexo que contiene los Valores Máximos Permisibles de los Indicadores de Contaminación y Parámetros de Interés Sanitario para Descargas Líquidas.

República del Ecuador. Reglamento de Aplicación de la Ordenanza No. 2910 del 27 de Enero de 1992. "Prevención y Control de la Contaminación producida por las descargas líquidas industriales y las Emisiones hacia la Atmósfera". Universidad Nacional de Colombia (2007) "Metodología para Estimación del Caudal Ambiental en Proyectos Licenciados". Facultad de Ingeniería, Universidad nacional de Colombia, Sede Bogotá.

World Bank, 1991. Environmental Assessment Source Book, Volume II. Guidelines for Environmental Assessment of Energy and Industry Projects, Environment Department, Washington, D.C., USA.

World Bank, 1997. World Bank Technical Paper No. 373, Vehicular Air Pollution. The World Bank, Washington, D.C., USA.

World Bank, 1999. World Bank Technical Paper No. 376, Roads and the Environment. The World Bank, Washington, D.C., USA.

ANEXO 2 DEL LIBRO VI DEL TEXTO UNIFICADO DE LEGISLACIÓN SECUNDARIA DEL MINISTERIO DEL AMBIENTE: NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS

NORMA DE CALIDAD AMBIENTAL DEL RECURSO SUELO Y CRITERIOS DE REMEDIACIÓN PARA SUELOS CONTAMINADOS

INTRODUCCIÓN

Esta norma técnica ambiental es dictada bajo el amparo de la Ley de Gestión Ambiental y del Reglamento a la Ley de Gestión Ambiental para la Prevención y Control de la Contaminación Ambiental, se somete a las disposiciones contenidas en esos instrumentos y es de aplicación obligatoria por parte de toda persona natural o jurídica, pública o privada, que desarrolle actividades que tengan potencial de afectación a la calidad ambiental del suelo en todo el territorio nacional.

La presente norma técnica determina:

- Los objetivos y parámetros de calidad ambiental del suelo a ser considerados para diferentes usos de este recurso.
- El procedimiento para determinar los valores iniciales de referencia respecto a la calidad ambiental del suelo.
- Los límites permisibles de contaminantes en función del uso del suelo, en relación con un valor inicial de referencia.
- Los métodos y procedimientos para la determinación de los parámetros de calidad ambiental del suelo.
- Los métodos y procedimientos para la Remedación de suelos contaminados.

1. OBJETIVO GENERAL

La presente norma tiene como objetivo principal preservar la salud de las personas y velar por la calidad ambiental del recurso suelo a fin de salvaguardar las funciones naturales en los ecosistemas, frente a actividades antrópicas con potencial para modificar su calidad, resultantes de los diversos usos del recurso.

2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Establecer Normas de aplicación general para diferentes usos del suelo
2. Definir criterios de calidad de un suelo.
3. Establecer criterios de remediación para suelos contaminados.

3. DEFINICIONES

Para el propósito de la presente norma se consideran las definiciones establecidas en el Reglamento a la Ley de Prevención y Control de la Contaminación, y las que a continuación se indican:

3.1 Actividades potencialmente contaminantes del suelo

Aquellas actividades de origen antrópico que, ya sea por el manejo de sustancias peligrosas o la generación de residuos, podrían contaminar el suelo.

3.2 Adsorción

Se entiende por adsorción la fijación de una especie molecular o iónica (adsorbato) sobre la superficie de una sustancia sólida (adsorbente). Es un fenómeno de superficie complejo, en el que se produce fuerzas de interacción molecular físico-químicas, entre el adsorbato y el adsorbente.

3.3 Agua residual industrial

Agua de desecho generada en las operaciones o procesos industriales.

3.4 Agua residual doméstica

Mezcla de desechos líquidos de uso doméstico evacuados de residencias, locales públicos, educacionales, comerciales e industriales.

3.5 Agua Salina

Es aquella que posee una salinidad igual o superior a 30UPS (g/l) de sales.

3.6 Agua Salobre

Es aquella que posee una salinidad comprendida entre 0.5 y 30 UPS (g/l) de sales.

3.7 Agua Subterránea

Es toda agua del subsuelo, especialmente la que se encuentra en la zona de saturación.

Documento con posibles errores digitalizado de la publicación original. Favor verificar con imagen.

 No imprima este documento a menos que sea absolutamente necesario.

Anexo 14 Anexo 2 del libro VI- Límites permisibles

Registro Oficial – Edición Especial N° 357 - Miércoles 4 de noviembre de 2015 – 35

Parámetros inorgánicos			Parámetros orgánicos		
Analítico	mg/kg	12	Benceno	mg/kg	0,05
Acuña (elemental)	mg/kg	200	Clorobenceno	mg/kg	0,1
Bario	mg/kg	200	Etilbenceno	mg/kg	0,1
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg	1	Estireno	mg/kg	0,1
Cadmio	mg/kg	0,5	Tolueno	mg/kg	0,1
Cobalto	mg/kg	10	Xileno	mg/kg	0,1
Cobre	mg/kg	25	PCBs	mg/kg	0,1
Cromo Total	mg/kg	54	Cloradas Aftóxicas (cada tipo)	mg/kg	0,1
Cromo VI	mg/kg	0,4	Clorobencenos (cada tipo)	mg/kg	0,05
Cianuro	mg/kg	0,9	Hexaclorobenceno	mg/kg	0,05
Estaño	mg/kg	5	Hexaclorociclohexano	mg/kg	0,01
Fluoruro	mg/kg	200	Fenólicos no clorados (cada tipo)	mg/kg	0,1
Mercurio	mg/kg	0,1	Clorofenoles (cada tipo)	mg/kg	0,05
Molibdeno	mg/kg	5	Hidrocarburos totales (TPH)	mg/kg	<150
Níquel	mg/kg	10	Hidrocarburos Aromáticos Policíclicos (HAPs) cada tipo	mg/kg	0,1
Plomo	mg/kg	10			
Selenio	mg/kg	1			
Vanadio	mg/kg	70			
Zinc	mg/kg	60			

TABLA 2: CRITERIOS DE REMEDIACIÓN (VALORES MÁXIMOS PERMISIBLES)

Parámetro	Unidades ^a	USO DEL SUELO			
		Residencial	Comercial	Industrial	Agrícola
Parámetros Generales					
Conductividad	uS/cm	300	400	400	200
pH	-	6 a 8	6 a 8	6 a 8	6 a 8
Relación de adsorción de Sodio (Índice SAR)	-	5	12	12	5
Parámetros Inorgánicos					
Analítico	mg/kg	12	12	12	12
Sulfuro	mg/kg	-	-	-	500
Bario	mg/kg	500	2000	2000	750
Boro (soluble en agua caliente)	mg/kg	-	-	-	2
Cadmio	mg/kg	4	10	10	2
Cobalto	mg/kg	50	300	300	40
Cobre	mg/kg	63	91	91	63
Cromo Total	mg/kg	64	87	87	65
Cromo VI	mg/kg	0,4	1,4	1,4	0,4
Cianuro	mg/kg	0,9	8	8	0,9
Estaño	mg/kg	50	300	300	5
Fluoruro	mg/kg	400	2000	2000	200
Mercurio	mg/kg	1	10	10	0,8
Molibdeno	mg/kg	5	40	40	5
Níquel	mg/kg	100	100	50	50
Plomo	mg/kg	140	150	150	60
Selenio	mg/kg	5	10	10	2
Talio	mg/kg	1	1	1	1
Vanadio	mg/kg	130	130	130	130
Zinc	mg/kg	200	300	300	200
Parámetros orgánicos					
Acetona y cetonas	mg/kg	500	<2500	<4000	<4000
Benceno	mg/kg	0,08	5	5	0,03
Etilbenceno	mg/kg	0,1	20	20	0,1
Estireno	mg/kg	5	50	50	0,1
Tolueno	mg/kg	0,37	0,8	0,8	0,08
Xileno	mg/kg	2,4	11	20	0,1
PCBs	mg/kg	1,3	33	33	0,5

Documento con posibles errores digitalizado de la publicación original. Favor verificar con imagen.

 No imprima este documento a menos que sea absolutamente necesario.

Anexo 15 Parámetros para detección de Cd mediante FAA

3-16

TABLE 3111.I. ATOMIC ABSORPTION CONCENTRATION RANGES WITH DIRECT ASPIRATION ATOMIC ABSORPTION

Element	Wave-length nm	Flame Gases*	Instrument Detection Level µg/L	Sensitivity µg/L	Optimum Concentration Range µg/L
Ag	328.1	A-Ac	0.01	0.06	0.1-4
Al	309.3	N-Ac	0.1	1	5-100
Au	242.8	A-Ac	0.01	0.25	0.5-20
Ba	553.6	N-Ac	0.03	0.4	1-20
Be	234.9	N-Ac	0.005	0.03	0.05-2
Bi	223.1	A-Ac	0.06	0.4	1-50
Ca	422.7	A-Ac	0.003	0.08	0.2-20
Cd	228.8	A-Ac	0.002	0.025	0.05-2
Co	240.7	A-Ac	0.03	0.2	0.5-10
Cr	357.9	A-Ac	0.02	0.1	0.2-10
Cs	852.1	A-Ac	0.02	0.3	0.5-15
Cu	324.7	A-Ac	0.01	0.1	0.2-10
Fe	248.3	A-Ac	0.02	0.12	0.3-10
Ir	264.0	A-Ac	0.6	8	—
K	766.5	A-Ac	0.005	0.04	0.1-2
Li	670.8	A-Ac	0.002	0.04	0.1-2
Mg	285.2	A-Ac	0.0005	0.007	0.02-2
Mn	279.5	A-Ac	0.01	0.05	0.1-10
Mo	313.3	N-Ac	0.1	0.5	1-20
Na	589.0	A-Ac	0.002	0.015	0.03-1
Ni	232.0	A-Ac	0.02	0.15	0.3-10
Os	290.9	N-Ac	0.08	1	—
Pb†	283.3	A-Ac	0.05	0.5	1-20
Pt	265.9	A-Ac	0.1	2	5-75
Rh	343.5	A-Ac	0.5	0.3	—
Ru	349.9	A-Ac	0.07	0.5	—
Sb	217.6	A-Ac	0.07	0.5	1-40
Si	251.6	N-Ac	0.3	2	5-150
Sn	224.6	A-Ac	0.8	4	10-200
Sr	460.7	A-Ac	0.03	0.15	0.3-5
Ti	365.3	N-Ac	0.3	2	5-100
V	318.4	N-Ac	0.2	1.5	2-100
Zn	213.9	A-Ac	0.005	0.02	0.05-2

* A-Ac = air-acetylene; N-Ac = nitrous oxide-acetylene.

† The more sensitive 217.0 nm wavelength is recommended for instruments with background correction capabilities.

Copyright © ASTM. Reprinted with permission.

For samples containing high and variable concentrations of matrix materials, make the major ions in the sample and the dilute standard similar. If the laboratory has reason to believe the sample matrix is complex and the components, surface tension, or viscosity cannot be matched accurately with the standards, use the method of standard additions [Section 3113B.4d(2)] to correct for matrix effects. If digestion is used, carry standards through the same digestion procedure used for samples.

6. Apparatus

a. *Atomic absorption spectrometer*, consisting of a light source emitting the line spectrum of an element (hollow-cathode lamp or electrodeless discharge lamp), a device for vaporizing the sample (usually a flame), a means of isolating an absorption line (monochromator or filter and adjustable slit), and a photoelectric detector with its associated electronic amplifying and measuring equipment.

TABLE 3111.II. INTERLABORATORY PRECISION AND BIAS DATA FOR ATOMIC ABSORPTION METHODS—DIRECT ASPIRATION AND EXTRACTED METALS

Metal	Conc.*	SD*	Relative		No. of Participants
			SD %	Error %	
Direct determination:					
Aluminum ¹	4.50	0.19	4.2	8.4	5
Barium ²	1.00	0.089	8.9	2.7	11
Beryllium ¹	0.46	0.0213	4.6	23.0	11
Cadmium ³	0.05	0.0108	21.6	8.2	26
Cadmium ¹	1.60	0.11	6.9	5.1	16
Calcium ¹	5.00	0.21	4.2	0.4	8
Chromium ¹	3.00	0.301	10.0	3.7	9
Cobalt ²	4.00	0.243	6.1	0.5	14
Copper ³	1.00	0.112	11.2	3.4	53
Copper ¹	4.00	0.331	8.3	2.8	15
Iron ¹	4.40	0.260	5.8	2.3	16
Iron ³	0.30	0.0495	16.5	0.6	43
Lead ¹	6.00	0.28	4.7	0.2	14
Magnesium ³	0.20	0.021	10.5	6.3	42
Magnesium ¹	1.10	0.116	10.5	10.0	8
Manganese ¹	4.05	0.317	7.8	1.3	16
Manganese ³	0.05	0.0068	13.5	6.0	14
Nickel ¹	3.93	0.383	9.8	2.0	14
Silver ¹	0.05	0.0088	17.5	10.6	7
Silver ³	2.00	0.07	3.5	1.0	10
Sodium ¹	2.70	0.122	4.5	4.1	12
Strontium ³	1.00	0.05	5.0	0.2	12
Zinc ³	0.50	0.041	8.2	0.4	48
Extracted determination:					
Aluminum ²	300	32	10.7	0.7	15
Beryllium ²	5	1.7	34.0	20.0	9
Cadmium ³	50	21.9	43.8	13.3	12
Cobalt ¹	300	28.5	9.5	1.0	6
Copper ¹	100	71.7	71.7	12.0	8
Iron ¹	250	19.0	7.6	3.6	4
Manganese ¹	21.5	2.4	11.2	7.4	8
Molybdenum ¹	9.5	1.1	11.6	1.3	5
Nickel ¹	56.8	15.2	26.8	13.6	14
Lead ³	50	11.8	23.5	19.0	8
Silver ¹	5.2	1.4	26.9	3.0	7

* For direct determinations, mg/L; for extracted determinations, µg/L. Superscripts refer to reference numbers.

SOURCE: AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1986, Annual Book of ASTM Standards, Volume 11.01, Water and Environmental Technology, American Soc. Testing & Materials, Philadelphia, Pa. Copyright © ASTM. Reprinted with permission.

b. *Burner*: The most common type of burner is a pre-mix burner which introduces the spray into a condensing chamber for the removal of large droplets. The burner may be fitted with a conventional head containing a single slot; a three-slot Belling head which may be preferred for direct aspiration with an air-acetylene flame; or a special head for use with nitrous oxide-acetylene.

c. *Readout*: Most instruments are equipped with either a digital or null meter readout mechanism. Most modern instruments are equipped with microprocessors or stand-alone control computers capable of integrating absorption signals over time, linearizing the calibration curve at high concentrations.

digestion procedure used by adding 5 mL of standard organic arsenic solution or 5 mL of a standard selenium solution to a 50-mL sample and measuring recovery, carrying standards and the sample with known addition through entire procedure. To report total recoverable arsenic as total arsenic, average recoveries of cacodylic acid must exceed 80%. After final evaporation of SO₂ fumes, dilute to 50 mL for arsenic measurements or to 30 mL for selenium measurements. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

d. Preparation of samples and standards for total arsenic and selenium: Add 50 mL undigested sample or standard to a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask. Add 1 mL 2.5N H₂SO₄ and 5 mL 5% K₂S₂O₈. Boil gently on a preheated hot plate for approximately 30 to 40 min or until a final volume of 10 mL is reached. Do not let sample go to dryness. Alternatively, heat in an autoclave at 121°C for 1 h in capped containers. After manual digestion, dilute to 50 mL for subsequent arsenic measurements and to 30 mL for selenium measurements. Monitor digestion effectiveness by measuring recovery of As or Se as above. If poor recovery of arsenic added as cacodylic acid is obtained, re-analyze using double the amount of K₂S₂O₈. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

e. Determination of arsenic with sodium borohydride: To 50 mL digested standard or sample in a 200-mL Berzelius beaker (see Figure 3114-1), add 5 mL conc HCl and mix. Add 5 mL NaI peroxidant solution, mix, and wait at least 30 min. [Note: The NaI reagent has not been found necessary for certain hydride reaction cell designs if a 20 to 30% loss in instrument sensitivity is not important and variables of solution acid conditions, temperatures, and volumes for production of As(V) and arsine can be controlled strictly. Such control requires an automated delivery system (see 3114C.)]

Attach one Berzelius beaker at a time to the rubber stopper containing the gas dispersion tube for the purging gas, the sodium borohydride reagent inlet, and the outlet to the quartz cell. Turn on strip-chart recorder and wait until the baseline is established by the purging gas and all air is expelled from the reaction cell. Add 0.5 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the baseline, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Periodically compare standard As(III) and As(V) curves for response consistency. Check for presence of chemical interferences that suppress instrument response for arsine by treating a digested sample with 10 µg/L As(III) or As(V), as appropriate. Average recoveries should be not less than 90%.

f. Determination of selenium with sodium borohydride: To 30 mL digested standard or sample in a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask, add 15 mL conc HCl and mix. Heat for a predetermined period at 90 to 100°C. Alternatively, autoclave at 121°C in capped containers for 60 min, or heat for

a predetermined time in open test tubes using a 90 to 100°C hot water bath or an aluminum block digester. Check effectiveness of the selected heating time by demonstrating equal instrument responses for calibration curves prepared either from standard Se(IV) or from Se(VI) solutions. Effective heat exposure for converting Se(VI) to Se(IV), with no loss of Se(IV), ranges between 5 and 60 min when open beakers or test tubes are used. Establish a heating time for effective conversion and apply this time to all samples and standards. Do not digest standard Se(IV) and Se(VI) solutions used for this check of equivalency. After pre-reduction of Se(VI) to Se(IV), attach Berzelius beakers, one at a time, to the purge apparatus. For each, turn on the strip-chart recorder and wait until the baseline is established. Add 0.50 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the baseline, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Check for presence of chemical interferences that suppress selenium hydride instrument response by treating a digested sample with 10 µg Se (IV)/L. Average recoveries should be not less than 90%.

5. Calculation

Construct a standard curve by plotting peak heights or areas of standards and blanks versus concentration of standards. Measure peak heights or areas of samples and read concentrations from curve. If sample was diluted (or concentrated) before sample digestion, apply an appropriate factor. On instruments so equipped, read concentrations directly after standard calibration.

6. Precision and Bias

Single-laboratory, single-operator data were collected for As(III) and organic arsenic by both manual and automated methods, and for the manual determination of selenium. Recovery values (%) from seven replicates are given below:

Method	As(III)	Org As	Se(IV)	Se(VI)
Manual with digestion	91.8	87.3	—	—
Manual without digestion	109.4	19.4	100.6	110.8
Automated with digestion	99.8	98.4	—	—
Automated without digestion	92.5	10.4	—	—

7. References

1. VUAN, P.N. & D. LEUNG. 1980. Reduction of chemical interference and speciation studies in the hydride generation-atomic absorption method for selenium. *Anal. Chim. Acta.* 120:141.
2. VOTH-BRACH, L.M. & D.E. SHRADER. 1985. Reduction of interferences in the determination of arsenic and selenium by hydride generation. *Spectroscopy* 1:60.
3. JULSHANN, K., O. RINGDAL, K.-E. SLONING & O.R. BRAEKKAN. 1982. Optimization of the determination of selenium in marine samples by atomic absorption spectrometry: Comparison of a flameless graphite furnace atomic absorption system with a hydride generation atomic absorption system. *Spectrochim. Acta.* 37B:473.
4. NYGAARD, D.D. & J.H. LOWRY. 1982. Sample digestion procedures for simultaneous determination of arsenic, antimony, and selenium by inductively coupled argon plasma emission spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.* 54:803.

ciently and precisely stirred by the purging gas and/or a magnetic stirrer.

d. *Eye dropper or syringe* capable of delivering 0.5 to 3.0 mL sodium borohydride reagent. Exact and reproducible addition is required so production of hydrogen gas does not vary significantly between determinations.

e. *Vent*: See Section 3111A.6f.

3. Reagents

a. *Sodium borohydride reagent*: Dissolve 8 g NaBH_4 in 200 mL 0.1N NaOH. Prepare fresh daily.

b. *Sodium iodide pre-reductant solution*: Dissolve 50 g NaI in 500 mL water. Prepare fresh daily. Alternatively, use an equivalent KI solution.

c. *Sulfuric acid*, H_2SO_4 , 18N.

d. *Sulfuric acid*, 2.5N: Cautiously add 35 mL conc H_2SO_4 to about 400 mL water, let cool, and adjust volume to 500 mL.

e. *Potassium persulfate*, 5% solution: Dissolve 25 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in water and dilute to 500 mL. Store in glass and refrigerate. Prepare weekly.

f. *Nitric acid*, HNO_3 , conc.

g. *Perchloric acid*, HClO_4 , conc.

h. *Hydrochloric acid*, HCl, conc.

i. *Argon (or nitrogen)*, commercial grade.

j. *Arsenic(III) solutions*:

1) *Stock As(III) solution*: Dissolve 1.320 g arsenic trioxide, As_2O_3 , in water containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As(III).

2) *Intermediate As(III) solution*: Dilute 10 mL stock As solution to 1000 mL with water containing 5 mL conc HCl; 1.00 mL = 10.0 μg As(III).

3) *Standard As(III) solution*: Dilute 10 mL intermediate As(III) solution to 1000 mL with water containing the same concentration of acid used for sample preservation (2 to 5 mL conc HNO_3); 1.00 mL = 0.100 μg As(III). Prepare diluted solutions daily.

k. *Arsenic(V) solutions*:

1) *Stock As(V) solution*: Dissolve 1.534 g arsenic pentoxide (As_2O_5) in distilled water containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As(V).

2) *Intermediate As(V) solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 10.0 μg As(V).

3) *Standard As(V) solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 0.100 μg As(V).

l. *Organic arsenic solutions*:

1) *Stock organic arsenic solution*: Dissolve 1.842 g dimethylarsinic acid (cacodylic acid) $[(\text{CH}_3)_2\text{AsOOH}]$ in water containing 4 g NaOH. Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg As. [Note: Check purity of cacodylic acid reagent against an intermediate arsenic standard (50 to 100 mg As/L) using flame atomic absorption.]

2) *Intermediate organic arsenic solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 10.0 μg As.

3) *Standard organic arsenic solution*: Prepare as for As(III) above; 1.00 mL = 0.100 μg As.

m. *Selenium(IV) solutions*:

1) *Stock Se(IV) solution*: Dissolve 2.190 g sodium selenite (Na_2SeO_3) in water containing 10 mL HCl and dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg Se(IV).

2) *Intermediate Se(IV) solution*: Dilute 10 mL stock Se(IV) solution to 1000 mL with water containing 10 mL conc HCl; 1.00 mL = 10.0 μg Se(IV).

3) *Standard Se(IV) solution*: Dilute 10 mL intermediate Se(IV) solution to 1000 mL with water containing the same concentration of acid used for sample preservation (2 to 5 mL conc HNO_3). Prepare solution daily when checking the equivalence of instrument response for Se(IV) and Se(VI); 1.00 mL = 0.100 μg Se(IV).

n. *Selenium(VI) solutions*:

1) *Stock Se(VI) solution*: Dissolve 2.393 g sodium selenate (Na_2SeO_4) in water containing 10 mL conc HNO_3 . Dilute to 1 L; 1.00 mL = 1.00 mg Se(VI).

2) *Intermediate Se(VI) solution*: Prepare as for Se(IV) above; 1.00 mL = 10.0 μg Se(VI).

3) *Standard Se(VI) solution*: Prepare as for Se(IV) above; 1.00 mL = 0.100 μg Se(VI).

4. Procedure

a. *Apparatus setup*: Either see Figure 3114:1 or follow manufacturer's instructions. Connect inlet of reaction cell with auxiliary purging gas controlled by flow meter. If a drying cell between the reaction cell and atomizer is necessary, use anhydrous CaCl_2 but not CaSO_4 because it may retain SeH_4 . Before using the hydride generation/analysis system, optimize operating parameters. Align quartz atomizers for maximum absorbance. Aspirate a blank until memory effects are removed. Establish purging gas flow, concentration and rate of addition of sodium borohydride reagent, solution volume, and stirring rate for optimum instrument response for the chemical species to be analyzed. Optimize quartz cell temperature. Rapid injection of sodium borohydride reagent will increase sensitivities, so injection rates should be both consistent and as rapid as the system will tolerate. Recommended wavelengths are 193.7 and 196.1 nm for As and Se, respectively.

b. *Instrument calibration standards*: Prepare at least ten standards and a blank by transferring appropriate volumes of As(III) or Se(IV) standard solutions to 100-mL volumetric flask and bring to volume with water containing the same acid concentration used for sample preservation (typically 2 to 5 mL conc HNO_3 /L). Standards should be prepared to cover the linear range of the instrument used (generally from 1 to 20 $\mu\text{g}/\text{L}$). Prepare fresh daily. In all cases, standards must be carried through the same digestion protocol as the samples to monitor digestion effectiveness.

c. *Preparation of samples and standards for total recoverable arsenic and selenium*: Use digestion procedure described in Section 3030F for samples and standards. Alternatively, add 5 mL sample, As(III), or Se(IV) standard to 200-mL Borochem beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask. Add 7 mL 18N H_2SO_4 and 5 mL conc HNO_3 . Add a small boiling chip or glass bead if necessary. Evaporate to SO_3 fumes. Maintain oxidizing conditions at all times by adding small amounts of HNO_3 to prevent solution from darkening. Maintain an excess of HNO_3 until organic matter is destroyed. Complete digestion usually is indicated by a light-colored solution. Cool slightly, add 25 mL water and 1 mL conc HClO_4 and again evaporate to SO_3 fumes to expel oxides of nitrogen. CAUTION: See Section 3030H for cautions on use of HClO_4 . Monitor effectiveness of color

digestion procedure used by adding 5 mL of standard organic arsenic solution or 5 mL of a standard selenium solution to a 50-mL sample and measuring recovery, carrying standards and the sample with known addition through entire procedure. To report total recoverable arsenic as total arsenic, average recoveries of cacodylic acid must exceed 80%. After final evaporation of SO₃ fumes, dilute to 50 mL for arsenic measurements or to 30 mL for selenium measurements. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

d. Preparation of samples and standards for total arsenic and selenium: Add 50 mL undigested sample or standard to a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask. Add 1 mL 2.5N H₂SO₄ and 5 mL 5% K₂S₂O₈. Boil gently on a preheated hot plate for approximately 30 to 40 min or until a final volume of 10 mL is reached. Do not let sample go to dryness. Alternatively, heat in an autoclave at 121°C for 1 h in capped containers. After manual digestion, dilute to 50 mL for subsequent arsenic measurements and to 30 mL for selenium measurements. Monitor digestion effectiveness by measuring recovery of As or Se as above. If poor recovery of arsenic added as cacodylic acid is obtained, re-analyze using double the amount of K₂S₂O₈. For analysis of both elements in a single sample, increase sample volume to 100 mL and double the volumes of acids used in the digestion. Adjust final digestate volume to 100 mL. Use 50 mL for As and 30 mL for Se determinations, making appropriate volume corrections in calculating results.

e. Determination of arsenic with sodium borohydride: To 50 mL digested standard or sample in a 200-mL Berzelius beaker (see Figure 3114:1), add 5 mL conc HCl and mix. Add 5 mL NaI pre-reductant solution, mix, and wait at least 30 min. [Note: The NaI reagent has not been found necessary for certain hydride reaction cell designs if a 20 to 30% loss in instrument sensitivity is not important and variables of solution acid conditions, temperatures, and volumes for production of As(V) and arsine can be controlled strictly. Such control requires an automated delivery system (see 3114C.)]

Attach one Berzelius beaker at a time to the rubber stopper containing the gas dispersion tube for the purging gas, the sodium borohydride reagent inlet, and the outlet to the quartz cell. Turn on strip-chart recorder and wait until the baseline is established by the purging gas and all air is expelled from the reaction cell. Add 0.5 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the baseline, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Periodically compare standard As(III) and As(V) curves for response consistency. Check for presence of chemical interferences that suppress instrument response for arsine by treating a digested sample with 10 µg/L As(III) or As(V), as appropriate. Average recoveries should be not less than 90%.

f. Determination of selenium with sodium borohydride: To 30 mL digested standard or sample in a 200-mL Berzelius beaker or 100-mL micro-kjeldahl flask, add 15 mL conc HCl and mix. Heat for a predetermined period at 90 to 100°C. Alternatively, autoclave at 121°C in capped containers for 60 min, or heat for

a predetermined time in open test tubes using a 90 to 100°C hot water bath or an aluminum block digester. Check effectiveness of the selected heating time by demonstrating equal instrument responses for calibration curves prepared either from standard Se(IV) or from Se(VI) solutions. Effective heat exposure for converting Se(VI) to Se(IV), with no loss of Se(IV), ranges between 5 and 60 min when open beakers or test tubes are used. Establish a heating time for effective conversion and apply this time to all samples and standards. Do not digest standard Se(IV) and Se(VI) solutions used for this check of equivalency. After pre-reduction of Se(VI) to Se(IV), attach Berzelius beakers, one at a time, to the purge apparatus. For each, turn on the strip-chart recorder and wait until the baseline is established. Add 0.50 mL sodium borohydride reagent. After the instrument absorbance has reached a maximum and returned to the baseline, remove beaker, rinse dispersion tube with water, and proceed to the next sample or standard. Check for presence of chemical interferences that suppress selenium hydride instrument response by treating a digested sample with 10 µg Se(IV)/L. Average recoveries should be not less than 90%.

5. Calculation

Construct a standard curve by plotting peak heights or areas of standards and blanks versus concentration of standards. Measure peak heights or areas of samples and read concentrations from curve. If sample was diluted (or concentrated) before sample digestion, apply an appropriate factor. On instruments so equipped, read concentrations directly after standard calibration.

6. Precision and Bias

Single-laboratory, single-operator data were collected for As(III) and organic arsenic by both manual and automated methods, and for the manual determination of selenium. Recovery values (%) from seven replicates are given below:

Method	As(III)	Org As	Se(IV)	Se(VI)
Manual with digestion	91.8	87.3	—	—
Manual without digestion	109.4	19.4	100.6	110.8
Automated with digestion	99.8	98.4	—	—
Automated without digestion	92.5	10.4	—	—

7. References

1. VEAN, P.N. & D. LEUNG. 1980. Reduction of chemical interference and speciation studies in the hydride generation-atomic absorption method for selenium. *Anal. Chim. Acta* 120:141.
2. VOTH-BRACH, L.M. & D.E. SBRADER. 1985. Reduction of interferences in the determination of arsenic and selenium by hydride generation. *Spectroscopy* 1:60.
3. JULIBIAN, K., O. RINDAL, K.-E. SLINNING & O.R. BRANDEAN. 1982. Optimization of the determination of selenium in marine samples by atomic absorption spectrometry: Comparison of a flameless graphite furnace atomic absorption system with a hydride generation atomic absorption system. *Spectrochim. Acta* 37B:473.
4. NYGAARD, D.D. & J.H. LOWRY. 1982. Sample digestion procedures for simultaneous determination of arsenic, antimony, and selenium by inductively coupled argon plasma emission spectrometry with hydride generation. *Anal. Chem.* 54:803.

PARA GRADOS ACADÉMICOS DE LICENCIADOS (TERCER NIVEL)
PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL ECUADOR
DECLARACIÓN Y AUTORIZACIÓN

Yo, Diana Carolina Loaiza Moya, C.I. 1726600842, autor del trabajo de graduación titulado: “Determinación de Cd (II), As (III) en partículas de hollín de motor de combustión interna mediante voltamperometría de redisolución anódica”, previa a la obtención del grado académico de LICENCIADA EN CIENCIAS QUÍMICAS CON MENCIÓN EN QUÍMICA ANALÍTICA en la Facultad de Ciencias Exactas y Naturales.

1. Declaro tener pleno conocimiento de la obligación que tiene la Pontificia Universidad Católica del Ecuador, de conformidad con el artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior, de entregar a la SENESCYT en formato digital una copia del referido trabajo de graduación para que sea integrado al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública respetando los derechos del autor.
2. Autorizo a la Pontificia Universidad Católica del Ecuador a difundir a través de sitio web de la Biblioteca de la PUCE el referido trabajo de graduación, respetando las políticas de propiedad intelectual de Universidad.

Quito, 30 de jul. de 2020



Srta. Diana Carolina Loaiza Moya
C.I. 1726600842