Romero Bonilla H, Redrovan-Pesantez F, Fernández-Martínez L, Caiminagua A, Echevarría Flores J. Método electroquímico acoplado a espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de arsénico en sedimento marino de la comuna de bajoalto. Rev. Soc. cient. Parag. 2020;25(2):111-120. <https://doi.org/10.32480/rscp.2020.25.2.111>
Recibido: 12/02/2020. Aceptado: 30/07/2020.

ARTÍCULO ORIGINAL
ORIGINAL ARTICLE

Método electroquímico acoplado a espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de arsénico en sedimento marino de la comuna de bajoalto

Electrochemical method coupled to atomic absorption spectrophotometry for the determination of arsenic in marine sediment of the bajoalto commune

Hugo Romero-Bonilla¹ , Felipe Redrovan-Pesantez^{2*} , Lenys Fernández-Martínez³, Andrea Caiminagua-Capa⁴, Jorge Echevarría Flores⁵

¹ Universidad Técnica de Machala, Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, Carrera de Ingeniería Química, Grupo de Investigación Aplicaciones Electroanalíticas. Machala, El Oro, Ecuador.

² Universidad Técnica de Machala, Facultad de Ciencias Químicas y de la Salud, Carrera de Ingeniería en Alimentos. Machala, El Oro, Ecuador.

³ Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química. Caracas, Venezuela.

⁴ Universidad Técnica de Machala, Unidad Académica de Ciencias Químicas y de la Salud, Carrera de Bioquímica y Farmacia. Machala, El Oro, Ecuador.

⁵ Universidad Nacional de Tumbes. Tumbes, Perú.

Autor de correspondencia: fredrovan2@utmachala.edu.ec

Resumen: En este trabajo se comunica el diseño y optimización de parámetros operacionales de una celda para generar electroquímicamente arsina (AsH_3) gaseosa (g), fácilmente acoplable a un espectrofotómetro de absorción atómica; como técnica de introducción de muestra para la cuantificación de As en sedimentos marinos de la Comuna de Bajoalto, Provincia de El Oro, Ecuador los cuales están afectados por la contaminación debida a actividades antropogénicas. La exactitud, RSD y precisión dentro del método de cuantificación reportado en este estudio, se determinó As en materiales de referencia, optimizando un método de preparación de muestra basado en digestiones ácidas. Se obtuvo un límite de detección sobre cátodos de oro/mercurio (Au/Hg) de $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb).

Palabras clave: Electroanalítica, absorción atómica, hidruro volátil, arsénico.

Este es un artículo publicado en acceso abierto bajo Licencia Creative Commons.

Abstract: In this work, the design and optimization of operational parameters of a cell to generate electrochemically gaseous arsine (AsH_3), easily coupled to an atomic absorption spectrophotometer, are communicated; as a sample introduction technique for the quantification of As in marine sediments of the Bajo Alto Community, Province of El Oro, Ecuador, whatever is affected by contamination due to anthropogenic activities. The accuracy, RSD and precision within the quantification method reported in this study, was determined using reference materials, optimizing a sample preparation method based on acid digestions. A detection limit on gold / mercury cathodes (Au / Hg) of $0,027 \mu\text{g L}^{-1}$ (ppb) was obtained.

Keywords: Electroanalytical, atomic absorption, volatile hydride, arsenic.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua por metales pesados ocasionada por actividades industriales, agrícolas, mineras, actividad volcánica, y alojamiento de aguas residuales negras está afectando drásticamente la seguridad alimentaria. Incluso bajas concentraciones de metales pueden amenazar la salud de organismos acuáticos y terrestres, incluido el hombre⁽¹⁾. Es importante considerar que los seres vivos al ingerir estos metales pesados sufren efectos tóxicos y nocivos debido a que alteran varias funciones biológicas⁽²⁾. Sin embargo la excesiva concentración de estos metales pesados pueden alterar procesos bioquímicos y/o fisiológicos en el organismo del ser humano, lo que hace tóxico a los metales es su concentración elevada por encima de lo permitido en las normas que rigen y controlan⁽³⁾. No sólo por sus características químicas y más importante aún, el tipo de compuesto o metabolito que forman, porque interaccionan con otros compuestos, lo que provoca la aparición de enfermedades⁽⁴⁾.

Se puede decir que el ser humano al exponerse a concentraciones altas de arsénico (As), puede presentar problemas en su fertilidad atacando órganos vitales del sistema reproductivo⁽⁵⁾.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) y algunos organismos ambientales de control, han establecido niveles de riesgo en función de la concentración de metales, con respecto a aguas de consumo humano y alimentos; como es el caso para el arsénico, según estadísticas establecidas, la población en riesgo de exposición supera los 150 millones. Esto ve obligado a fortalecer los programas de saneamiento apoyados en tecnologías emergentes de control como la bio y nanotecnología, para el desarrollo de

procesos y estrategias experimentales en tareas de detección, cuantificación y remediación⁽⁶⁾.

Debido a su alta concentración en los sedimentos marinos, el arsénico puede causar toxicidad aguda y crónica a los organismos que allí habitan⁽⁶⁾. Se dice que en las especies comestibles que son de gran demanda en países de medio oriente como Japón, el (As) se puede almacenar en su interior de una forma no controlable y por lo tanto es muy nociva⁽⁷⁾

Se ha reportado que el arsénico se asocia a las vitaminas, minerales y carbohidratos por lo que, la exposición crónica al arsénico puede producir cáncer de vejiga, pulmones, piel y próstata, así como, enfermedad del corazón^(8,9). A corto plazo puede causar problemas gastrointestinales, calambres musculares y lesiones en manos y pies. El riesgo de envenenamiento por arsénico es mayor para personas que comen arroz varias veces al día⁽¹⁰⁾.

Esta situación ha generado la aparición de desórdenes en el ser humano, ocasionados por la toxicidad alta que tienen algunos metales pesados⁽¹¹⁾. La contaminación por metales pesados ocasiona graves daños en el organismo, ya que incluso a niveles de ultrazas, como es el caso del arsénico (As), generan alteraciones de diferente índole, incluyendo cambios metabólicos, neurológicos, mentales y genéticos⁽¹²⁾. De allí, la necesidad de realizar controles de la concentración de estos compuestos y desarrollar metodologías para su determinación en muestras biológicas, ambientales y alimenticias⁽¹³⁾. Las diferentes técnicas espectroscópicas, han jugado un papel destacado en la determinación de ultrazas de metales, alcanzándose en una amplia variedad de muestras, con bajos límites de detección, amplios rangos lineales y determinaciones multielementales rápidas.

La exactitud y la reproducibilidad de los resultados obtenidos mediante estas técnicas pueden verse afectadas por la matriz en la que se encuentra el analito, ya que normalmente la concentración analítica de interés es muy baja o la matriz de la muestra es muy compleja⁽¹⁴⁾. Por ello, usualmente es vital implementar metodologías de preconcentración y/o de introducción de muestras en el espectrofotómetro, implicando la separación del analito de la matriz y así logrando óptimos resultados ^[14]. En este sentido, la generación electroquímica de hidruros como técnica de introducción de muestra, constituye un procedimiento ideal para el transporte de muestras en fase gaseosa y su posterior determinación por Espectroscopia de Absorción Atómica, presentando ventajas significativas; que se traducen en mejoras de sensibilidad y capacidad de detección⁽¹⁵⁾. El presente trabajo evalúa la

generación electroquímica de arsina (AsH_3), un compuesto de arsénico, utilizando diferentes materiales catódicos para su determinación y se comparan los parámetros analíticos del método (exactitud, precisión) con los reportados por otros autores, estableciendo comparaciones; La eficacia de la metodología se ha demostrado mediante la determinación de este metal por espectroscopia de absorción atómica en materiales de referencia estándar⁽¹⁶⁾.

2. METODOLOGÍA

El lugar de estudio correspondió a la Comuna de Bajoalto, ubicada en la Provincia El Oro, Ecuador, zona fronteriza con Perú, tal como se puede observar en la Figura 1. La generación electroquímica de arsina (AsH_3), fue realizada acorde a lo reportado por Caiminagua *et al.* ⁽¹⁶⁾. Para lo cual,

en la superficie del cátodo se induce la reducción del As^{3+} al estado elemental, y posteriormente su hidrogenación por átomos de hidrógeno producidos y adsorbidos en el mismo cátodo para formar el hidruro volátil, que fue transportado por gas argón (Ar) a través de una celda de cuarzo, para su posterior cuantificación en el espectrofotómetro de absorción atómica (Figura 2)⁽¹⁶⁾.

Figura 1. Ubicación Geográfica de Bajo Alto, lugar de estudio. © Lennys Fernández.

Romero-Bonilla H, Redrovan-Pesantez F, Fernández-Martínez L, Caiminagua-Capa A, Echevarria Flores J. Método electroquímico acoplado a espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de arsénico en sedimento marino de la comuna de bajoalto.

Figura 2. Sistema de una celda electroquímica acoplada al Espectrofotómetro de Absorción Atómica Shimadzu modelo AA-6300.

En la Figura 3 se puede observar que dentro de la celda de generación electroquímica se encuentra el cátodo amalgamado de Au o Ag (área 3 cm^2) y un ánodo de platino en espiral que lo rodea completamente para la separación del analito de su matriz con la minimización inherente de interferencias.

Figura 3. Celda electroquímica desarrollada en este estudio para introducir la muestra en el espectrofotómetro de absorción atómica y su respectiva generación de hidruros.

Romero-Bonilla H, Redrovan-Pesantez F, Fernández-Martínez L, Caiminagua-Capa A, Echevarria Flores J. Método electroquímico acoplado a espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de arsénico en sedimento marino de la comuna de bajoalto.

Por su parte, la Tabla 1 presenta los parámetros operacionales para el funcionamiento en la celda electroquímica utilizada en este estudio.

Tabla 1. Parámetros operacionales para el funcionamiento en la celda electroquímica.

Parámetros	
Materiales catódicos	Au, Au/Hg, Ag, CV, Pb ó Pt
Superficie de cátodo (cm ²)	3.0
Material del Ánodo	Platino (Alambre en forma de espiral)
Corriente Electroquímica (A)	0.6 – 0.8
Electrolito (M) y Flujo de Argón (mL min ⁻¹)	H ₂ SO ₄ /HCl 0.5M y 50 mL/min

La digestión ácida se realizó es un digestor microonda tratando 0,4634 g de material de referencia con 3 mL de mezcla ácida (HNO₃: HF: HClO₄ (3: 3: 1). La curva de calibración se obtuvo utilizando la metodología propuesta por Caiminagua *et al.*⁽¹⁶⁾.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se analizan en este trabajo fueron obtenidos de la absorbancia en función del incremento de corriente debido a las variaciones en las concentraciones del hidruro generado (AsH₃), acorde a lo reportado por Caiminagua *et al.*⁽¹⁶⁾.

De acuerdo a la curva de calibración, sobre el cátodo de Au/Hg se determinaron los siguientes parámetros analíticos de validación del método: Límite de detección; 0,027 µg Kg⁻¹; calculado a partir de tres veces la desviación estándar de 10 medidas de la solución del blanco entre la pendiente de la curva de calibración. Se obtuvo una reproducibilidad (RSD) de 2,4% y una exactitud de 95,04%. Debido a que el resultado del análisis de material de referencia de sedimento marino PACS-2 (Consejo Nacional de Investigación de Canadá), tiene un certificado de concentración de As de 26,2

$\pm 1,5 \text{ mg / kg}$, el resultado promedio obtenido fue de $24,9 \pm 1,1 \text{ mg / kg}$, error de $2,4 \%$ ⁽¹⁶⁾.

El análisis de muestras de sedimento marino en una muestra real como es de la comuna de Bajo Alto, arrojó como resultados preliminares, un contenido de As del 0.05 mg/Kg , siendo el límite permitido por la Organización Mundial de la Salud de 5 mg/Kg .

Dentro de este estudio los valores de precisión obtenidos no exceden del $2,4\%$. En este sentido⁽¹⁷⁾, han reportado límites de detección de $0,09 \text{ mg .kg}^{-1}$ ($90 \text{ } \mu\text{g/kg}$) mayor que el de $0,000027 \text{ mg.kg}^{-1}$ ($0,027 \text{ } \mu\text{g/kg}$) reportado en este estudio para As, Estos autores reportaron una repetibilidad $0,6\%$ y precisión inferior al 3% . Para valores inferiores a $7,2 \text{ mg kg}^{-1}$ de concentración no existe riesgo potencialmente tóxico para la biota según la NOAA13. En la literatura se han encontrado concentraciones de arsénico total de sedimentos arenosos con una variación de $0,3 \text{ mg/Kg}$ a 13 mg/Kg en arenas, de 4 mg/Kg a 23 mg/Kg en lodos y de 15 mg/Kg a 23 mg/Kg en aleurita⁽¹⁸⁾. Estos valores superan los 0.05 mg/Kg reportados en este estudio.

Por otro lado, los valores de límites de detección presentados en este trabajo de investigación ($0,027 \text{ } \mu\text{g/kg}$) son más bajos a lo reportado por Sankararamakrishnan & Mishra⁽¹⁹⁾, donde se obtuvieron límites de detección de As(III) $0,6 \text{ (} \mu\text{g/kg)}$ y As(V) $0,5 \text{ (} \mu\text{g/kg)}$.

Adicionalmente, en la literatura existen varios artículos relacionados al acoplamiento de técnicas para mejorar la sensibilidad y demás parámetros analíticos para la validación de métodos analíticos de determinación de arsénico. Tal es el caso de la determinación de arsenito As (III) y arsenato As (V) en algunos sedimentos y muestras de agua utilizando espectrometría de absorción atómica con generación química de hidruros (HG-AAS). La precisión para nueve réplicas de muestra fue de 3.1% para todas las especies de arsénico. Esto fue determinado mediante el análisis de un material de referencia de sedimento lacustre (IAEA-SL-1)⁽²⁰⁾.

4. CONCLUSIÓN

Utilizando el sistema de generación electroquímica de hidruros propuesto, fue posible generar especies volátiles de As, los cuales se detectaron por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Se determinaron los siguientes parámetros analíticos de validación del método estudiado: límite de detección; 0,027 $\mu\text{g L}^{-1}$; reproducibilidad (RSD) de 2,4% y una exactitud de 95,04%. Debido a que, el resultado del análisis de material de referencia de sedimento marino PACS-2 (Consejo Nacional de Investigación de Canadá), tiene un certificado de concentración de As de $26,2 \pm 1,5 \text{ mg / kg}$, el resultado promedio obtenido fue de $24,9 \pm 1,1 \text{ mg / kg}$, error de 2,4 %. El análisis de muestras de sedimento marino en una muestra real como es de la comuna de Bajo Alto, arrojó como resultados preliminares, un contenido de As del 0.05 $\mu\text{g/g}$, siendo el límite permitido por la Organización Mundial de la Salud de 5 mg/Kg.

AGRADECIMIENTOS

Proyecto Prometeo de la Secretaría de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación de la República del Ecuador y al Decanato de Investigación y Desarrollo de la Universidad Simón Bolívar (USB), Caracas-Venezuela, por el apoyo financiero. Laboratorio de Espectroscopia Atómica y Electroanálisis de la Universidad Simón Bolívar de Venezuela y al Laboratorio de Electroanalítica y Bioenergía de la Carrera de Ingeniería Química de la Universidad Técnica de Machala (UTMACH), Facultad de Ciencias Química y de la Salud.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Reyes Y, Vergara I, Torres O, Lagos MD, Jimenez EEG. Contaminación por metales pesados: implicaciones en Salud, ambiente y seguridad alimentaria. Ingeniería Investigación y Desarrollo: I2+ D. 2016;16(2):66-77.
2. Dang DH, Tessier E, Lenoble V, Durrieu G, Omanović D, Mullot J-U, et al. Key parameters controlling arsenic dynamics in coastal sediments: An analytical and modeling approach. Mar Chem. 2014 Apr 20;161:34-46.
3. Rahman MA, Hasegawa H, Lim RP. Bioaccumulation, biotransformation and trophic transfer of arsenic in the aquatic food chain. Environ Res. 2012 Jul;116:118-35.
4. Londoño-Franco LF, Londoño-Muñoz PT, Muñoz-García FG. Los riesgos de los metales pesados en la salud humana y animal. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial. 2016;14(2):145-53.
5. Kim D, Bloom MS, Parsons PJ, Fitzgerald EF, Bell EM, Steuerwald AJ, et al. A pilot study of seafood consumption and exposure to mercury, lead, cadmium and arsenic among infertile couples undergoing in vitro fertilization (IVF). Environ Toxicol Pharmacol. 2013 Jul;36(1):30-4.

Romero-Bonilla H, Redrovan-Pesantez F, Fernández-Martínez L, Caiminagua-Capa A, Echevarría Flores J. Método electroquímico acoplado a espectrofotometría de absorción atómica para la determinación de arsénico en sedimento marino de la comuna de bajoalto.

6. Mamindy-Pajany Y, Hurel C, Gret F, Galgani F, Battaglia-Brunet F, Marmier N, et al. Arsenic in marine sediments from French Mediterranean ports: geochemical partitioning, bioavailability and ecotoxicology. *Chemosphere*. 2013 Mar;90(11):2730–6.
7. Llorente-Mirandes T, Barbero M, Rubio R, Lpez-Snchez JF. Occurrence of inorganic arsenic in edible Shiitake (*Lentinula edodes*) products. *Food Chem*. 2014 Sep 1;158:207–15.
8. Saboro Morales L, Hidalgo Murillo LF. Consumo de arsnico y riesgo cardiovascular. *Medicina Legal de Costa Rica*. 2015;32(1):114–8.
9. Iaquina F. Estudio de la toxicidad del arsnico, aguda y exnica, y de las formas de evaluacin y control del mismo en poblacin afectada. 2012; Available from: <https://www.colibri.udelar.edu.uy/jspui/bitstream/123456789/1427/1/uy24-15591.pdf>
10. Sohn E. Contamination: The toxic side of rice. *Nature*. 2014 Oct 30;514(7524):S62–3.
11. Ramrez AV. Exposicin ocupacional y ambiental al arsnico: actualizacin bibliogrfica para investigacin cientfica. In: *Anales de la Facultad de Medicina*. UNMSM. Facultad de Medicina; 2013. p. 237–48.
12. Amador LRT, Martnez FDG, Hernndez LJM, Vergara LAW, Surez JNC. Niveles de metales pesados en muestras biolgicas y su importancia en salud. *Revista Nacional de Odontologa* [Internet]. 2015 Dec 30 [cited 2018 Oct 26];11(21). Available from: <http://revistas.ucc.edu.co/index.php/od/article/view/895>
13. Fattorini D, Sarkar SK, Regoli F, Bhattacharya BD, Rakshit D, Satpathy KK, et al. Levels and chemical speciation of arsenic in representative biota and sediments of a tropical mangrove wetland, India. *Environ Sci Process Impacts*. 2013 Apr;15(4):773–82.
14. Cuellas Daz M. Determinacin de arsnico en muestras medioambientales utilizando diferentes plataformas electrnicas. 2015; Available from: <http://digibuo.uniovi.es/dspace/handle/10651/32405>
15. erven V, Horvth M, Broekaert JAC. Determination of mercury in water samples by electrochemical cold vapor generation coupled to microstrip microwave induced helium plasma optical emission spectrometry. *Microchem J*. 2013 Mar 1;107:10–6.
16. Caiminagua A, Fernndez L, Romero H, Lapo B, Alvarado J. Electrochemical generation of arsenic volatile species using a gold/mercury amalgam cathode. Determination of arsenic by atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry Research*. 2015 Mar 1;3:82–8.
17. Quevedo-lvarez O. Primer estudio de la contaminacin por Arsnico en sedimentos de la baha de Matanzas, Cuba. *Rev CENIC* [Internet]. 2014;

Romero-Bonilla H, Redrovan-Pesantez F, Fernndez-Martnez L, Caiminagua-Capa A, Echevarria Flores J. Mtodo electroqumico acoplado a espectrofotometra de absorcin atmica para la determinacin de arsnico en sedimento marino de la comuna de bajoalto.

Available from:
<https://pdfs.semanticscholar.org/c87a/ee7dcdfea7b9fce00e875df4a9e526476526.pdf>

18. Bełdowski J, Szubska M, Emelyanov E. Concentraciones de arsénico en los sedimentos del Mar Báltico cerca de los vertederos de municiones químicas. Deep Sea Res Part I [Internet]. 2016; Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0967064515000788>
19. Sankararamakrishnan N, Mishra S. A Comprehensive Review on Various Analytical Methods for the Determination of Inorganic and Organic Arsenic in Environmental Samples. In: Gupta T, Agarwal AK, Agarwal RA, Labhsetwar NK, editors. Environmental Contaminants: Measurement, Modelling and Control. Singapore: Springer Singapore; 2018. p. 21–41.
20. Abdel-Lateef AM, Mohamed RA, Mahmoud HH. Determination of arsenic (III) and (V) species in some environmental samples by atomic absorption spectrometry. Advances in Chemical Science. 2013;2(4):110–3.