

UNIVERSIDAD MAYOR DE SAN ANDRÉS
FACULTAD DE CIENCIAS PURAS Y NATURALES
CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS



“ANÁLISIS DE AGUAS EMPLEANDO AL SELENIO COMO ESTÁNDAR INTERNO EN LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS - X POR REFLEXIÓN TOTAL Y ENSAYOS FÍSICO – QUÍMICOS DE AGUAS, SUELOS, SEDIMENTOS, PLAGUICIDAS Y COADYUVANTES”

INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR

PRESENTADO POR:

MARIZOL GIOVANA FLORES COLQUE

PARA OBTENER EL TÍTULO DE LICENCIATURA

EN CIENCIAS QUÍMICAS

ASESORES: LIC. JORGE QUINTANILLA AGUIRRE

ING. JORGE CHUNGARA CASTRO

DICIEMBRE 2011

AGRADECIMIENTOS

Esta monografía está dedicada a mis padres, a quienes agradezco de todo corazón por su amor, cariño, comprensión y paciencia que me llevó a concluir esta meta trazada. A mi Padre Teodocio que me animó a seguir luchando en la vida. A mi madre Santusa que fue mi paño de lágrimas en los momentos que más la necesitaba.

Agradezco a mis hermanos Cinthia y Alvaro por brindarme su apoyo y confianza en los todos los momentos importantes a cada día que pasa. GRACIAS FAMILIA...

Agradezco a mis amigas María de Carmen Arteaga, Raquel Chama, por su amistad incondicional acompañándome en los momentos de crisis y los momentos de felicidad, dándome esos ánimos necesarios para seguir luchando en esta vida.

Deseo expresar mis más sinceros agradecimientos al Lic. Raúl Vidal Quispe Choque, por la valiosa contribución directa o indirectamente leyendo, revisando, opinando y corrigiendo la presente monografía. Por su aporte incondicional dándome ánimos en los últimos momentos necesarios para terminar el trabajo.

A los docentes de la CARRERA CIENCIAS QUÍMICAS que nos impartieron sus conocimientos en especial al Lic. Jorge Quintanilla que se tomo el tiempo de revisar la presente monografía.

Agradezco a dios por darme esta oportunidad el de poder plasmar lo aprendido en esta monografía, ya que a él le pedía que me ayude en cada traba que pudiese existir.

Agradezco a la institución del IBTEN por haberme permitido realizar mis prácticas profesionales en cada uno de los laboratorios. Al Ing. Jorge Chungara por la gran paciencia y afectuosa persona que es. Al Lic. Issac Luna, Téc. Alex Chiara y al Lic. Samuel Fernández. Y un especial agradecimiento al Ing. Luis Romero.

RESUMEN

En la presente monografía realizada en los laboratorios del INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR específicamente en la Unidad de Análisis de Calidad Ambiental de la localidad de Viacha; se ha logrado apoyar al personal del laboratorio, y de esta manera aprendiendo experiencias nuevas en análisis de suelos, aguas, fertilizantes, plaguicidas y coadyuvantes utilizando métodos normalizados. Reforzando así los conocimientos adquiridos en la carrera de Ciencias Químicas. También se ha utilizado la técnica de Fluorescencia de rayos X en modo de Energía Dispersiva para la determinación de Fe, Co, Cr, Zn, Mn, Cu en sedimentos. Por la misma técnica pero utilizando el modo Reflexión Total se determinó Mn, Cr, Cu, Zn, en aguas. En todos los ensayo se ha utilizado Materiales de Referencia Certificado.

TABLA DE CONTENIDOS

PÁGINAS

		CAPÍTULO I
1.	INTRODUCCIÓN	1
2.	REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	1
2.1.	CONTAMINACIÓN AMBIENTAL	1
2.2.	TIPOS DE CONTAMINACIÓN	1
a.	CONTAMINACIÓN DE AGUA	1
b.	CONTAMINACIÓN MINERA	2
c.	EROSIÓN DE SUELOS	3
d.	USO INDISCRIMINADO DE AGROQUÍMICOS	4
2.3.	AGUA	6
2.3.1.	CICLO HIDROLÓGICO DEL AGUA	6
i.	EVAPORACIÓN	7
ii.	EVOTRANSPIRACIÓN	7
iii.	PRECIPITACIÓN	8
iv.	RETENCIÓN	8
v.	INFILTRACIÓN	8
vi.	CORRIENTES SUBTERRÁNEAS	8
vii.	ESCORRIENTA SUPERFICIAL	8
2.3.2.	CARÁCTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS	9
A.	PARÁMETROS FÍSICOS	10
a)	TURBIDEZ Y SUELOS EN SUSPENSIÓN	10
b)	TEMPERATURA	11
c)	SÓLIDOS	11
d)	CONDUCTIVIDAD	12
B.	PARÁMETROS QUÍMICOS	12
a)	pH	12
b)	MATERIA ORGÁNICA	13
c)	DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO DBO5	13
d)	DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO DQO	13
e)	NITRÓGENO Y DERIVADOS	14
f)	FÓSFORO Y DERIVADOS	14
g)	ACEITES Y GRASAS	14
h)	HIDROCARBUROS	15
i)	DETERGENTES	15
j)	CORO Y CLORUROS	15
k)	FLUORUROS	16

l)	SULFATOS.....	16
m)	FENOLES	16
n)	CIANUROS.....	16
o)	HALOFORMOS	16
p)	METALES	17
q)	PESTICIDAS	17
r)	OXÍGENO DISUELTO.....	18
C.	PARÁMETROS DE GASES DISUELTOS.....	18
D.	PARÁMETROS BIOLÓGICOS	18
	2.3.3. SUSTANCIAS CONTAMINANTES DEL AGUA	18
	2.3.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN EL AGUA.....	19
	2.4. SUELO	20
	2.4.1. CLASES DE SUELOS	21
	2.4.2. PERFIL DEL SUELO	22
	2.4.3. FERTILIDAD DEL SUELO.....	24
	2.4.4. DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MACRONUTRIENTES.....	25
i.	NITRÓGENO	25
ii.	FÓSFORO	25
iii.	POTASIO	25
iv.	CALCIO	25
v.	MAGNESIO	26
vi.	AZUFRE	26
	2.4.5. IMPORTANCIA DE LOS MICRONUTRIENTES	26
	2.4.6. ANÁLISIS DE SUELO EN EL LABORATORIO.....	26
	2.5. FERTILIZANTES Y ABONOS ORGÁNICOS	28
	2.6. PLAGUICIDA	29
	2.7. COADYUVANTE.....	30
	2.8. MUESTREO.....	31
	2.8.1. TOMA DE MUESTRAS.....	31
	2.8.2. MUESTREO DE AGUAS	32
a.	PARÁMETROS DE ESTUDIO	33
b.	TIPOS DE MUESTRAS A RECOGER.....	33
c.	VOLUMEN DE MUESTRA	33
d.	NÚMERO DE MUESTRAS A DETERMINAR	33
e.	ENVASES Y CANTIDAD.....	34
f.	CONSERVACIÓN DE MUESTRAS	34
	2.9. VALIDACIÓN	36
	2.10. NTC – ISO / IEC 17025	36
	2.11. VALIDACIÓN INTERNA DE METODOLOGÍAS ANALÍTICA	37
3.	CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS PARÁMETROS MEDIBLES EN EL LABORATORIO	37

3.1.	ANÁLISIS DE AGUAS	37
3.1.1.	DUREZA TOTAL	37
3.1.2.	BORO	38
3.2.	ANÁLISIS DE SUELOS	39
3.2.1.	ANÁLISIS DE pH EN SUELOS.....	39
3.2.2.	HUMEDAD EN SUELOS	40
3.2.3.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELOS.....	41
3.2.4.	MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES	42
3.2.5.	NITRÓGENO TOTAL.....	42
3.2.6.	DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO CIC Y BASES INTERCAMBIABLES	44
3.2.7.	DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ Y EL ALUMINIO INTERCAMBIABLES	45

CAPÍTULO II

4.	OBJETIVOS	
4.1.	OBJETIVO GENERAL	48
4.2.	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	48

CAPÍTULO III

5.	PARTE EXPERIMENTAL	49
5.1.	LIMPIEZA DE LOS MATERIALES DE VIDRIO	49
5.2.	ANÁLISIS DE AGUAS	49
5.2.1.	CARBONATOS Y BICARBONATOS.....	50
5.2.2.	DUREZA.....	51
5.2.3.	ALCALINIDAD.....	52
5.2.4.	pH	53
5.2.5.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	54
5.2.6.	BORO	55
5.2.7.	CLORUROS	56
5.2.8.	DBO-5.....	57
5.2.9.	NITRATOS	57
5.2.10.	NITRITOS.....	58
5.3.	ANÁLISIS DE SUELOS Y FERTILIZANTES	59
5.3.1.	pH EN SUELOS	59
5.3.2.	HUMEDAD	60
5.3.3.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELOS.....	61
5.3.4.	MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES	62
5.3.5.	NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO DE KJELDAHL.....	63
5.3.6.	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO CIC Y BASES INTERCAMBIABLES	64
5.3.7.	DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ Y ALUMINIO INTERCAMBIABLE	66

5.4.	ANÁLISIS DE COMPUESTOS ACTIVOS EN FORMUADOS DE PLAGUICIDAS Y COADYUVANTE	67
5.5.	ANÁLISIS DE SEDIMENTOS POR LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN MODO DE ENERGÍA DISPERSIVA.....	68
6.	TRATAMIENTO DE DATOS	69
6.1.	ANÁLISIS DE AGUAS	36
6.1.1.	CARBONATO Y BICARBONATO	36
6.1.2.	DUREZA.....	36
6.1.3.	ALCALINIDAD.....	36
6.1.4.	pH y C.E.	36
6.1.5.	CLORUROS	36
6.1.6.	DBO-5.....	36
6.1.7.	BORO	36
6.1.8.	NITRATOS	36
6.1.9.	NITRITOS.....	36
6.2.	ANÁLISIS DE SUELOS Y FERTILIZANTES	36
6.2.1.	pH y C.E. EN SUELOS	36
6.2.2.	HUMEDAD	36
6.2.3.	HUMEDAD EN FERTILIZANTES	36
6.2.4.	CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELOS.....	36
6.2.5.	MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES	36
6.2.6.	FÓSFORO ASIMILABLE	36
6.2.7.	NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO DE KJELDAHL.....	36
6.2.8.	CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO CIC Y BASES INTERCAMBIABLES	36
6.2.9.	DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ Y ALUMINIO INTERCAMBIABLE	36
6.3.	ANÁLISIS DE COMPUESTOS ACTIVOS EN FORMUADOS DE PLAGUICIDAS Y COADYUVANTE	36
6.4.	ANÁLISIS DE SEDIMENTOS POR LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN MODO DE ENERGÍA DISPERSIVA.....	36

CAPITULO IV

7.	CARACTERÍSTICAS DEL ÁREA DEL TRABAJO	79
7.1.	ESTRUCTURA ORGANIZACIONAL DEL INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR	
7.2.	UNIDAD DE ANÁLISIS Y CALIDAD AMBIENTAL "U.A.C.A"	79
7.3.	MISIÓN.....	79
7.4.	OBJETIVOS	79
7.5.	PERSONAL.....	80
7.6.	LOCALIZACIÓN.....	80
7.7.	EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN.....	80
7.8.	SERVICIO DE ANÁLISIS	80

ANÁLISIS DE AGUAS POR TXRF EMPLEANDO AL SELENIO COMO ESTÁNDAR INTERNO

8. CONTRIBUCIÓN	82
8.1. INTRODUCCIÓN	82
8.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	83
8.2.1. TÉCNICA DE TXRF	83
8.2.2. CARACTERÍSTICAS DEL SUBSTRATO REFLECTOR	85
8.2.3. CARACTERÍSTICAS DE LA MUESTRA	86
8.2.4. VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TÉCNICA	88
8.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	89
8.3.1. LIMPIEZA DE LOS REFLECTORES	89
8.3.2. MATERIALES Y EQUIPOS	89
8.3.3. REACTIVOS Y SOLUCIONES	89
8.3.4. INSTRUMENTACIÓN	89
8.3.5. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES ESTÁNDAR	90
8.3.6. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN.....	90
8.3.7. PROCESO DE MEDICIÓN	91
8.3.8. EVALUACIÓN DE LOS ESPECTROS	91
CAPÍTULO VI	
8.4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	93
CAPÍTULO VII	
8.5. CONCLUSIONES.....	96
CAPÍTULO VIII	
8.6. RECOMENDACIONES	97
8.7. BIBLIOGRAFÍA	98
ANEXOS I.....	100
ANEXOS II.....	101

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

La modalidad de prácticas profesionales regido por la carrera de Ciencias Químicas de tipo experimental es la que nos motiva en nuestro deseo de aprender, saber las exigencias de la sociedad y aprovechar cualquier oportunidad para profundizar nuestro conocimiento y aportar con algún tipo de emprendimiento que queremos.

En este sentido la presente monografía muestra las prácticas profesionales en el Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear efectuando análisis de ensayos de interés en tema de suelos, aguas, fertilizantes y plaguicidas todos ellos regidos bajo un control de calidad estricto cumpliendo los requisitos de la Norma ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”.

2. REFERENCIA BIBLIOGRÁFICA

2.1. CONTAMINACIÓN AMBIENTAL

Los problemas ecológicos de Bolivia no son muy diferentes a los del resto de países latinoamericanos, sin embargo, algunos casos son más dramáticos por las condiciones de pobreza por la que vive la mayor parte de la población. Entre los principales se pueden mencionar: la pérdida de la cobertura vegetal, la erosión de los suelos, la deforestación, la quema indiscriminada de pastizales y bosques, la pérdida de la biodiversidad, el uso indiscriminado de agroquímicos, el sobre pastoreo, la contaminación de las aguas debido a la minería, la falta de saneamiento ambiental urbano y otros.

2.2. TIPOS DE CONTAMINANTES

a. Contaminación de aguas

La contaminación de las aguas ocasiona los mayores problemas de salud en la población boliviana. Se calcula que el 80% de las enfermedades en el país tienen

origen en el consumo de aguas contaminadas, las diarreas infantiles son la principal causa de mortalidad.

El uso de aguas contaminadas, provenientes de la ciudad para regar lo cultivado, es muy común en las zonas aledañas a la ciudad de La Paz, dando lugar a enfermedades como salmonelosis, cólera, cisticercosis, amebas y otros.

El recurso agua, aunque abundantemente en Bolivia, tiene una distribución tanto, espacial como temporal, problemática.

- Particularmente en el Altiplano y Valles, el uso y manejo de este recurso tiene una demanda conflictiva entre la agricultura, minería, pesca y suministro urbano.
- No se dispone de una política definida para la utilización y conservación de agua potable, alcantarillado, energía hidroeléctrica, control de inundaciones, con respecto al impacto sobre el medio ambiente.
- El consumo de agua para riego y humano alcanza niveles muy bajos.
- El sistema de eliminación de aguas servidas llega solamente al 22% de la población.

Existe contaminación por desechos tóxicos provenientes de actividades mineras, industriales, y mal uso de pesticidas y herbicidas.

b. Contaminación minera

Bolivia es un país tradicionalmente minero, pero la minería ha tomado muy pocas precauciones para evitar la contaminación de suelos y agua. Esta actividad, por sus propias características, es altamente contaminante. No hay estadísticas, excepto muy parciales, que indiquen la incidencia de las actividades mineras en el ambiente. La actividad minera consume alrededor de 32 millones de metros

cúbicos de agua por año, la mayor parte de los cuales son devueltos a sus cauces naturales sin tratamiento.

Estas aguas contienen plomo, ácidos, cianuros, álcalis, iones metálicos y no metálicos, sólidos en suspensión, sustancias orgánicas y radioactivas que afectan notablemente a la salud de las poblaciones mineras, particularmente la salud de las poblaciones mineras, particularmente la de los pequeños cooperativistas que trabajan en condiciones muy precarias y a la de las zonas campesinas aledañas.

Otro tipo de contaminación peligrosa, es producida por la explotación del plomo y el oro. Como consecuencia de la explotación aurífera en Tipuani, Guanay en La Paz y Nueva Esperanza en Pando, grandes cantidades de mercurio se vierten en los ríos Beni, Madera, Madre de Dios; de igual manera un 60% del mercurio utilizada en el proceso de amalgamación se evapora hacia la atmósfera, precipitándose en otras áreas.

c. Erosión de suelos

La erosión de los suelos constituye el principal problema ecológico de Bolivia por sus características, magnitud e implicaciones para la economía rural y la alimentación de la población. Los procesos erosivos provocados por las actividades humanas tienen su origen en la época colonial con la introducción de técnicas inapropiadas de laboreo de la tierra, de especies ganaderas, el excesivo uso de leña y otros. La erosión se produce por las actividades humanas y también debido a fenómenos naturales. Cabe señalar que la mayor parte de los suelos del país son frágiles y que el uso de técnicas inapropiadas puede llevar rápidamente a la erosión. En el ámbito nacional se presenta una erosión en diferentes grados y por diferentes razones, en una extensión no evaluada que puede llegar del 5 al 15% de la superficie total de Bolivia.

La erosión se presenta particularmente en áreas de agricultura tradicional y en zonas de colonización. Esta situación, que es aguda en el Oriente y la Amazonía

del país, determina una expansión de la frontera agrícola, a costa de los bosques, con el subsecuente abandono de tierras, por las siguientes razones:

- Colonización dirigida y/o planificada (de procedencia particularmente altiplánica).
- Ubicación de tierras no aptas para la agricultura
- Rendimientos bajos y/o sostenibles, debido al uso de prácticas y cultivos inadecuados y/o por la falta de opciones tecnológicas.
- Siembras extensivas de cocaes, durante las dos últimas décadas, principalmente en los Yungas de La Paz y en el Chapare de Cochabamba.
- Uso indiscriminado de pesticidas y agroquímicos en general.

En el altiplano y valles, la erosión de suelos es un problema agudo:

- Por sobre pastoreo.
- Uso de la magra foresta altiplánica con fines energéticos.
- Cambio en los planes maestros de ordenamiento de cuencas, subcuencas y microcuencas.

Las soluciones se ven dificultadas por la carencia de opciones tecnológicas de bajo costo para frenar la erosión y rehabilitar tierras. Tampoco existe un plan maestro de reforestación. No se han identificado las especies apropiadas para estas regiones. El pino y el eucalipto, especies más utilizadas en el pasado, no necesariamente han sido las más apropiadas.

d. Uso irracional de agroquímicos

El uso de pesticidas, insecticidas, plaguicidas, herbicidas, fungicidas y otros insumos agrícolas ha aumentado en los últimos años, lo cual provoca la

contaminación del agua, aire, suelo y alimentos con compuestos que pueden llegar a afectar al ser humano y a muchas formas de vida silvestre.

La producción agroindustrial ha recurrido al uso creciente de plaguicidas y otros compuestos agroquímicos que dan como resultado peligrosos niveles de contaminación.

Los plaguicidas son utilizados para controlar o eliminar plagas y/o enfermedades en actividades agropecuarias, de salud pública y domésticas. Si bien en nuestro país el mayor uso de plaguicidas se concentra en el área agrícola, también existe un porcentaje importante de uso en campañas de Salud Pública para controlar a vectores transmisores de enfermedades como la malaria, chagas y el dengue.

En el área agrícola la contaminación ambiental por plaguicidas se produce cuando éstos se utilizan en mayor cantidad de la que pueden absorber los cultivos generando además residuos de plaguicidas en los alimentos, por otro lado también se produce cuando los residuos de estos tóxicos son arrastrados por el agua o el viento antes de que puedan ser absorbidos, o también cuando se arrojan envases de plaguicidas a fuentes de agua o al terreno.

En la salud humana pueden producir envenenamientos o intoxicaciones de dos tipos. La intoxicación crónica es aquella que se presenta después de días, meses o incluso años de haber estado en contacto con plaguicidas, los síntomas pueden ser: esterilidad, malformaciones en los niños, daños a los pulmones, lesiones de hígado, disminución de la fertilidad, cataratas y hasta cáncer. El otro tipo de envenenamiento responde al nombre de intoxicación aguda, la cual se da a las pocas horas de haber estado en contacto con plaguicidas, los síntomas pueden ser: dolor de cabeza, mareos, vómitos, dolor de estómago, irritación de la piel, diarrea, dificultad para respirar, cansancio, desmayo e incluso la muerte.

El uso irracional de estos químicos puede ocasionar serios daños a la salud y al medio ambiente, envenenando a los seres humanos y contaminando el entorno en el que vivimos.

2.3. AGUA

2.3.1. CICLO HIDROLÓGICO DEL AGUA

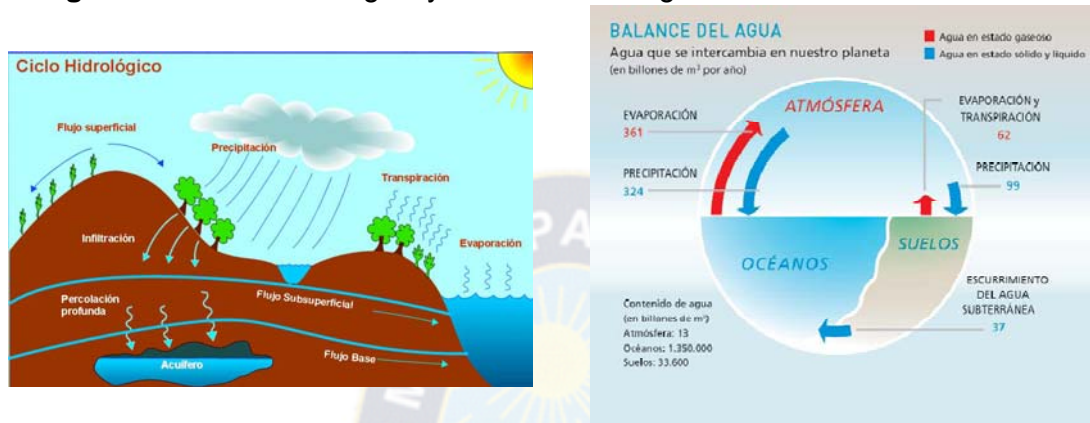
El agua existe en la Tierra en estado sólido (hielo), líquido o gaseoso (vapor de agua). Su distribución es bastante variada, ya que muchas regiones tienen en abundancia mientras que en otras su disponibilidad es escasa. En la Tierra, el agua está en continuo movimiento en sus diferentes estados. De hecho, los océanos, los ríos, las nubes y la lluvia, que contienen agua, están en frecuente proceso de cambio (el agua de superficie se evapora, el agua de las nubes precipita, la lluvia se infiltra en el suelo, etc.). Sin embargo, la cantidad total de agua no cambia. La Tierra es esencialmente un "sistema cerrado". Esto significa que el planeta, como un todo, ni gana ni pierde materia, tampoco agua. Aunque algo de materia, como los meteoritos del espacio exterior, pueden entrar en la Tierra, muy poco de las sustancias de la Tierra, como el agua, escapan al espacio exterior. De hecho, la misma agua que se formó hace millones de años en este planeta todavía está aquí.

De toda el agua del planeta, sólo el 3 % es agua dulce, y el 2,997 % es de muy difícil acceso, ya que es subterránea o se encuentra en los casquetes polares y en los glaciares, lo que no facilita su utilización. Es decir que sólo el 0,003 % del volumen total de agua del planeta es accesible para el consumo de los seres humanos. Gracias al ciclo del agua o ciclo hidrológico, este líquido vital continuamente se mueve de un lugar a otro y de un estado a otro. Un conocimiento profundo de los elementos de este ciclo es esencial, tanto para entender el impacto de las actividades humanas como para planificar el uso racional y eficiente del agua disponible.

El ciclo hidrológico se refiere al movimiento y circulación natural que el agua tiene en toda la tierra y su atmósfera. Este movimiento se da por medio de distintos fenómenos que hacen circular el agua, subiéndola desde el mar hasta la atmósfera y regresándola por las lluvias hacia la tierra y a los mismos océanos. El ciclo no tiene principio ni fin, pero se puede decir que el concepto de ciclo hidrológico se

origina en el *agua de los océanos*. Por ser un ciclo tiene distintas fases, las cuales se describen a continuación y se pueden observar en la figura 3:

Figura 1. El ciclo hidrológico y el balance del agua.



Las fases del agua en el ciclo hidrológico son:

- i. **La evaporación:** Es un fenómeno de la naturaleza que ocurre cuando la radiación solar hace subir el agua en forma de vapor o humedad desde el mar hasta la atmósfera. Aunque la mayor cantidad de evaporación sale del mar, también se da en toda la superficie de la tierra donde hay agua estancada, por ejemplo, los lagos, lagunas, ríos y embalses. Toda el agua que es evaporada y llevada hacia arriba en forma de humedad se aglomera y forma las nubes.
- ii. **Evapotranspiración:** Es un fenómeno que explica la evaporación del agua contenida en las plantas de la tierra. Se inicia cuando las raíces de la planta absorben el agua del suelo, luego la transportan por el tronco hasta llegar por las ramas a las hojas, donde se evapora hacia la atmósfera.

Aproximadamente el 80 % del agua evaporada total proviene de los océanos, mientras que el 20 % restante lo hace del agua de las regiones continentales y de la transpiración de la vegetación.

iii. **La precipitación:** Es la caída del agua desde la atmósfera hacia la superficie de la tierra.

Este fenómeno se inicia cuando se dan ciertas condiciones de temperatura en la atmósfera (básicamente enfriamiento), entonces, la humedad contenida en las nubes se condensa, se forman las gotas y por gravedad se precipitan hacia la tierra en forma de lluvia o granizo, la cual puede caer sobre los océanos o sobre la tierra.

iv. **La retención:** Es el fenómeno que se da cuando parte del agua que viene de la atmósfera en forma de lluvia no llega a la superficie de la tierra, sino que es interceptada por la vegetación, edificios, u otros objetos, y vuelve a evaporarse.

v. **La infiltración:** Se le llama así al paso del agua que cae de las lluvias y penetra entre la superficie y las capas del suelo, a través de los poros y aberturas que se encuentran entre las rocas del suelo. El agua que se infiltra en el suelo se denomina agua subsuperficial. El agua que se infiltra puede seguir tres caminos: Puede ser devuelta a la superficie y evaporada hacia la atmósfera, puede ser absorbida por las raíces de las plantas y regresada por la evapotranspiración y por último puede infiltrarse profundamente en el suelo, formando corrientes subterráneas.

vi. **Las corrientes subterráneas:** Son las aguas que se han infiltrado en el suelo que en algunos casos fluyen subterráneamente y se unen a ríos o lagos, y en otros casos, contribuyen a mantener los mantos de aguas subterráneas llamados “mantos acuíferos”.

vii. **La escorrentía superficial:** es el movimiento del agua de lluvia que llega a la superficie de la tierra, y se concentra en pequeños recorridos de agua, que luego forman arroyos o riachuelos y posteriormente desembocan en los ríos que se dirigen hacia un lago o al mar. Una parte del agua que circula sobre la superficie se evaporará y otra se infiltrará en el terreno.

El ciclo hidrológico es un proceso continuo pero irregular en el espacio y en el tiempo. Una gota de lluvia puede recorrer todo el ciclo o una parte de él. Vale destacar que cualquier acción del hombre en una parte del ciclo, alterará el ciclo entero para una determinada región. El hombre actúa introduciendo cambios importantes en el ciclo hidrológico de algunas regiones de manera progresiva al desecar zonas pantanosas, modificar el régimen de los ríos, construir embalses, etc.

El ciclo hidrológico además de mantener en movimiento el agua, cumple con una función importante, colaborando en mantener la superficie de la Tierra más fría y la atmósfera más caliente.

2.3.2. CARACTERÍSTICAS FÍSICOQUÍMICAS

Las aguas naturales, al estar en contacto con diferentes agentes (aire, suelo, vegetación, subsuelo, etc.), incorporan parte de los mismos por dilución o arrastre, o incluso, en el caso de ciertos gases, por intercambio. A esto es preciso unir la existencia de un gran número de seres vivos en el medio acuático que interrelacionan con el mismo medio ambiente diferentes procesos biológicos en los que se consumen y desprenden distintas sustancias.

Esto hace que las aguas dulces puedan presentar un elevado número de sustancias en su composición química natural, dependiendo de diversos factores tales como las características de los terrenos atravesados, las concentraciones de gases disueltos, etc. Entre los componentes más comunes que se pueden encontrar en las aguas dulces están, como constituyentes mayoritarios los carbonatos, bicarbonatos, sulfatos, cloruros, nitrato, como constituyentes minoritarios los fosfatos y silicatos, metales como elementos traza; y gases disueltos el oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono.

El agua de lluvia presenta los siguientes iones Na^+ , K^+ , Ca^{+2} , Mg^{+2} , HCO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , además de anhídrido carbónico, oxígeno, ozono, nitrógeno, argón, etc.

La composición química natural de las aguas puede verse alterada por las actividades humanas como agrícolas, ganaderas e industriales, principalmente. La consecuencia es la incorporación de sustancias de diferente naturaleza a través de vertidos de aguas residuales o debido al paso de las aguas por terrenos tratados como productos agroquímicos o contaminados.

Estas incorporaciones ocasionan la degradación de la calidad del agua provocando diferentes efectos negativos, como la modificación de los ecosistemas acuáticos; destrucción de los recursos hidráulicos, riesgos para la salud; incremento del coste del tratamiento del agua para uso; daño en instalaciones (incrustaciones, corrosiones, etc.); destrucción de zonas de recreo; entre otras.

Las aguas contaminadas presentan compuestos diversos en función de su procedencia; Pesticidas, tensoactivos, fenoles, aceites y grasas, metales pesados, etc. La composición específica de un agua determinada influye en sus propiedades físicas tales como densidad, tensión de vapor, viscosidad, conductividad, etc.

Los parámetros de control se pueden agrupar de la siguiente manera:

A. PARÁMETROS FÍSICOS

Características organolépticas; Color; Olor; Sabor; Elementos flotantes; Temperatura; Sólidos; Conductividad; Radioactividad.

- a) **TURBIDEZ Y SÓLIDOS EN SUSPENSIÓN.** La turbidez del agua es causada por la presencia de materia suspendida tal como arena, fango, arcilla, materia orgánica e inorgánica finamente dividida, compuestos orgánicos coloreados insolubles, plancton, y otros organismos microscópicos. La turbidez del agua interfiere con sus usos recreativos y el aspecto estético del agua. La turbidez constituye un obstáculo en la eficacia de los tratamientos de desinfección, y las partículas en suspensión pueden ocasionar gustos y olores desagradables, de forma que el agua de consumo debe estar exenta de las mismas.

Por otra parte, la transparencia del agua, es especialmente importante en el caso de aguas potables y también en el caso de industrias que producen materiales destinados al consumo humano, tales como la alimentación, fabricación de bebidas, etc. La vida piscícola y en general la vida acuática, requiere de una serie de condiciones, en relación con los sólidos en suspensión.

- b) **TEMPERATURA.** Sus alteraciones suelen deberse a su utilización industrial en procesos de intercambio de calor (refrigeración). Influye en la solubilidad de los gases y las sales. Temperaturas elevadas implican aceleración de la putrefacción, con lo que aumenta la DBO y disminuye el Oxígeno disuelto.
- c) **SÓLIDOS.** Se pueden denominar sólidos de forma genérica a todos aquellos elementos o compuestos presentes en el agua y que no son agua ni gases. Atendiendo a esta definición, cabe clasificarlos en dos grandes grupos: disueltos y en suspensión. En cada uno de ellos se puede diferenciar los sólidos volátiles y los no volátiles.

La medida de sólidos totales disueltos (TDS) es un índice de la cantidad de sustancias disueltas en el agua, y proporciona una indicación general de la calidad química. TDF es definido analíticamente como residuo filtrante total (en mg/L). Los principales aniones inorgánicos disueltos en el agua son carbonatos, bicarbonatos, cloruros, sulfatos, fosfatos, nitratos. Los principales cationes son calcio, magnesio, sodio, potasio, amonio, etc.

Por otra parte, el término sólidos en suspensión, es descriptivo de la materia orgánica e inorgánica particulada existente en el agua (aceites, grasas, arcillas, arenas, fangos, etc.) La presencia de sólidos en suspensión participa en el desarrollo de la turbidez y el color del agua, mientras que la de sólidos disueltos determina la salinidad del medio, y en consecuencia la conductividad del mismo.

Por último, la determinación de sólidos volátiles constituye una medida aproximada de la materia orgánica, ya que a la temperatura del método analítico empleado el único compuesto inorgánico que se descompone es el carbonato magnésico.

- d) **CONDUCTIVIDAD.** Es la capacidad de un agua para transmitir la corriente eléctrica. Depende de la concentración de las sustancias ionizadas, de la naturaleza de éstas y la temperatura. Está relacionada con el residuo fijo, aunque no puede establecerse un factor fijo de conservación para todas las aguas. En general varía entre 0,55 y 0,9.

$$\text{Conductividad (US/cm)} * f = \text{Residuo fijo (mg/L)}$$

B. PARÁMETROS QUÍMICOS

pH; Materia Orgánica (Carbono orgánico Total TOC); DBO; DQO; Nitrógeno y compuestos derivados (amoníaco, nitratos, nitritos, etc.); Fósforo y compuestos derivados (fosfatos); Aceites y grasas; Hidrocarburos; Detergentes; Cloro y cloruros; Fluoruros; Sulfatos y sulfuros; Fenoles; Cianuros; Haloformos; metales; Pesticidas.

- a) **pH.** Se define como el logaritmo de la inversa de la concentración de protones.

$$\text{pH} = \log 1/[\text{H}^+] = -\log [\text{H}^+]$$

El **pH** es un factor muy importante en los sistemas químicos y biológicos de las aguas naturales. El valor del pH compatible con la vida piscícola está comprendido entre 5 y 9. Sin embargo, para la mayoría de las especies acuáticas, la zona de pH favorable se sitúa entre 6 y 7,2. Fuera de este rango no es posible la vida como consecuencia de la desnaturalización de las proteínas.

La **alcalinidad** es la suma total de los componentes en el agua que tienden a elevar el pH del agua por encima de un cierto valor de pH (bases fuertes y sales

de bases fuertes y ácidos débiles) dependen primordialmente de su contenido en Carbonatos, bicarbonatos, e hidróxidos, por los que suele tomarse una indicación de la concentración de estos componentes. Los valores determinados pueden incluir también la contribución de Boratos, Fosfatos, Silicatos y otras bases, cuando se hallen presentes. La alcalinidad por exceso de concentración de metales alcalinotérreos tiene importancia para la determinación de la aceptabilidad de un agua para irrigación.

La **acidez** corresponde a la suma de componentes que implican un descenso de pH (dióxido de carbono, ácidos minerales, ácidos poco disociados, y a las sales de ácidos fuertes y bases débiles). Ambos, alcalinidad y acidez, controlan la capacidad de taponamiento del agua, es decir, su capacidad para neutralizar variaciones de pH provocados por la adición de ácidos o bases. El principal sistema regulador del pH en aguas naturales es el sistema carbonato (dióxido de carbono, ión bicarbonato, ácido carbónico).

- b) MATERIA ORGÁNICA.** La materia orgánica existente en el agua, tanto la que se encuentra disuelta como en forma de partículas, es valorada mediante el parámetro carbono orgánico total (TOC total organic carbón). Los compuestos orgánicos existentes en el medio acuático se pueden clasificar en dos grandes grupos atendiendo a su biodegradabilidad, es decir, a la posibilidad de ser utilizados por microorganismos como fuente de alimentación.
- c) DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO (DBO5).** Permite determinar la materia orgánica biodegradable. Es la cantidad de oxígeno, en mg/L, necesaria para descomponer la materia orgánica presente, por la acción bioquímica aeróbica. Esta transformación biológica precisa un tiempo superior a los 20 días, por lo que se ha aceptado, como norma, realizar una incubación durante 5 días, a 20°C, en la oscuridad y fuera del contacto del aire, aun PH de 7-7,5 y en presencia de nutrientes y oligoelementos que permitan el crecimiento de los microorganismos.
- d) DEMANDA QUÍMICA DE OXÍGENO (DQO).** Es la cantidad de oxígeno consumido por los cuerpos reductores presentes en el agua sin la intervención

de los organismos vivos. Efectúa la determinación del contenido total de materia orgánica oxidable, sea biodegradable o no.

e) NITRÓGENO Y DERIVADOS. Las formas inorgánicas del nitrógeno incluyen nitratos (NO_3^-) y nitritos (NO_2^-), amoníaco (NH_3) y nitrógeno molecular (N_2). De forma natural, en el medio acuático, también se producen compuestos orgánicos nitrogenados que contienen nitrógeno amínico o amídico, constituyendo compuestos heterocíclicos tales como purinas y piridinas.

El amoníaco (NH_3) es un gas incoloro a presión y temperatura ambiente, con un olor picante característico, que es altamente soluble en agua. Cuando se disuelve amoníaco en agua se forman iones amonio, estableciéndose un equilibrio químico entre ambas formas, la no ionizada (amoníaco) y la ionizada (amonio). El término amonio total se refiere a la suma de las especies. El amoníaco es tóxico para los peces. El nitrógeno Kjeldahl (NTK) mide la cantidad de nitrógeno amoniacal y de nitrógeno orgánico. Indica el contenido proteínico del agua.

f) FÓSFORO Y DERIVADOS. El fósforo elemental no se encuentra habitualmente en el medio natural, siendo los orto fosfatos, pirofosfatos, meta fosfatos, poli fosfatos y fosfatos orgánicos unidos, los que se detectan en aguas naturales y residuales. El fósforo es considerado como un macronutriente esencial, siendo acumulado por una gran variedad de organismos vivos.

g) ACEITES Y GRASAS. En este grupo se incluyen los aceites y las grasas que se encuentren en estado libre, ya sea de origen animal, vegetal o mineral, destacamos en estos últimos por su especial importancia los derivados del petróleo. La mayoría de estos productos son insolubles en el agua, pero pueden existir en forma emulsionada o saponificada. Según su mezcla con los hidrocarburos, dan un aspecto irisado al agua, así como un sabor y olor particulares.

h) HIDROCARBUROS. Bajo la denominación de hidrocarburos se encuentran agrupados una serie de compuestos cuya características común es el presentar en su estructura átomos de carbono y de hidrógeno. En todas estas sustancias,

se pueden diferenciar dos grupos que presentan una mayor importancia los hidrocarburos derivados del petróleo y los hidrocarburos aromáticos poli ciclos (PAHs). Estos últimos son cancerígenos.

- i) **DETERGENTES.** Como detergentes se designan a las sustancias que poseen unas importantes propiedades limpiadoras. Se trata de productos complejos constituidos por uno o varios agentes surfactantes, compuestos minerales (carbonatos, fosfatos, poli fosfatos, perboratos,...), frecuentemente asociados a materias orgánicas mejorantes (carboximetil –celulosa, alcanolamida), a enzimas hidrolizantes y a secuestrantes. De todos ellos, los más característicos son los surfactantes, productos químicos orgánicos que reducen la tensión superficial del agua y de otros líquidos.
- j) **COLORO Y CLORUROS.** El cloro elemental es un gas amarillo – verdoso que es altamente soluble en agua. Cuando se disuelve en ausencia de sustancias nitrogenadas (con la materia orgánica nitrogenada forma cloraminas) u otros productos que puedan interferir, el cloro es rápidamente hidrolizado a ácido hipocloroso (HOCl) y ácidos clorhídrico (HCl). A su vez el ácido clorhídrico se disocia fácilmente a iones hidrógeno y cloruro, mientras que el ácido hipocloroso, que es un ácido débil, se disocia parcialmente en iones hidrógeno e iones hipoclorito (OCl⁻). Las porciones relativas del Cl₂, HOCl y OCl en equilibrio (especies que en conjunto se denominan cloro libre disponible) se encuentran controladas por el pH, la temperatura y la fuerza iónica.

El cloro en agua reacciona fácilmente con las sustancias nitrogenadas para producir mono -, di - y triaminas, N-cloraminas y N-cloramidas y otros compuestos N-clorados (conocidos en conjunto como cloro disponible combinado).

Tanto las formas de cloro que permanece en aguas después de un tratamiento se denomina cloro residual. El conjunto de cloro libre y cloro combinado se nombra como cloro residual total (TRC total residual chlorine). La medida de TRC se considera suficiente para definir la toxicidad sobre los organismos acuáticos de agua dulce.

El ión cloruro se encuentra ampliamente distribuido en el medio ambiente, generalmente en forma de cloruro sódico, potásico o cálcico. El gran inconveniente de los cloruros es el sabor desagradable que comunica al agua. Son también susceptibles de ocasionar una corrosión en las canalizaciones y en los depósitos, en particular para los elementos de acero inoxidable.

- k) FLUORUROS.** La mayoría de los fluoruros asociados con cationes monovalentes son solubles en agua, pero aquellos formados con cationes divalentes son normalmente insolubles.
- l) SULFATOS.** El ión sulfato (SO_4^{2-}) es la forma oxidada estable del azufre, siendo muy soluble en agua. Sin embargo, los sulfatos de plomo, bario y estroncio son insolubles. El sulfato disuelto puede ser reducido a sulfuro y volatilizado a la atmósfera como H_2S , precipitado como sales insolubles o incorporado a organismos vivos. Los sulfatos sirven como fuente de oxígeno a las bacterias, en condiciones anaeróbicas, convirtiéndose en sulfuro de hidrógeno. Pueden ser producidos por oxidación bacteriana de los compuestos azufrados reducidos, incluyendo sulfuros metálicos y compuestos orgánicos.
- m) FENOLES.** Los compuestos fenólicos pueden afectar a las especies piscícolas de diversas formas: por toxicidad directa tanto a los peces como a los organismos que les sirven como alimento (son extremadamente tóxicos); y por disminución de la cantidad de oxígeno disponible por la elevada demanda de oxígeno de los compuestos.
- n) CIANUROS.** Como cianuros se incluyen una serie de diversos compuestos orgánicos caracterizados por el grupo $-\text{CN}$. Los gérmenes aerobios responsables de la depuración y los peces son sensibles a un contenido de 0,1 mg/L de HCN.
- o) HALOFORMOS.** Los derivados orgánicos de halógenos (Cl, F, Br, I) presentes en el agua se clasifican con el nombre de haloformos. Los compuestos que se han identificado más a menudo en agua son los trihalometanos, así como también el tetracloruro de carbono y el dicloroetano.

p) **METALES.** Bajo este epígrafe se agrupan los compuestos constituidos por los diferentes elementos metálicos por lo cual las características de los mismos dependen, entre otros factores, del metal que esté incorporado. Desde la perspectiva de los potenciales efectos que pueden generar, quizás los de mayor importancia son los compuestos de mercurio y de cadmio.

El mercurio puede formar numerosas especies, algunas con una apreciable solubilidad mientras que otras son bastante insolubles. La concentración de mercurio en medios acuosos es relativamente pequeña, encontrándose normalmente unido a materia particulada y al sedimento. El mercurio presenta una elevada toxicidad potencial, principalmente como consecuencia de los procesos de bioacumulación.

En las aguas naturales, el cadmio se encuentra normalmente en las formas divalentes, formando compuestos orgánicos e inorgánicos, principalmente como ión libre, cloruros y carbonatos. Los carbonatos, sulfuros, e hidróxidos de cadmio presentan una baja solubilidad en agua, mientras que la solubilidad del ión cadmio disminuye con el incremento de pH porque se favorece la formación del hidróxido. El cadmio presenta una toxicidad elevada con efecto acumulativo.

q) **PESTICIDAS.** Se clasifican según sus usos, en insecticidas, fungicidas, herbicidas, acaricidas, nematocidas, rodenticidas, etc.

También pueden clasificarse atendiendo a sus características químicas. Además de sustancias minerales (azufre, sulfato de cobre, arseniato de plomo y de calcio), se emplean particularmente los compuestos orgánicos clorados, como son los insecticidas: DDT, lindano, aldrín, dieldrín, etc.; o los herbicidas derivados de fenoxiácidos. Entre los demás compuestos orgánicos se encuentran principalmente los ésteres fosforados utilizados como insecticidas (paratión, malatión, etc.). Pero existen también compuestos orgánicos u organometálicos, cuyas moléculas llevan incorporados grupos funcionales muy

variados: derivados de la urea, de las triacinas, empleados como herbicidas, carbonatos y ditiocarbamatos utilizados como fungicidas, etc.

En el medio acuático, la toxicidad de los pesticidas varía en función de su naturaleza y según las especies y su estado de desarrollo (huevo, alevín, adulto), así como dependen del medio en el que viven las especies piscícolas (contenidos en gases disueltos, temperatura y pH). Para los peces, los insecticidas clorados son mucho más tóxicos (aprox. 100 veces) que los derivados organofosforados. Los herbicidas son mucho menos tóxicos para el hombre y los mamíferos que los pesticidas clorados.

- r) **OXÍGENO DISUELTO.** Es necesario para la vida de los peces y otros organismos acuáticos. El oxígeno es moderadamente soluble en agua, dependiendo la solubilidad de la temperatura, la salinidad, la turbulencia del agua y la presión atmosférica. La solubilidad del oxígeno atmosférico en aguas dulces, a saturación y al nivel del mar, oscila aprox. Entre 15 mg/L a 0°C y 8 mg/L a 25°C.

C. PARÁMETROS DE GASES DISUELTOS

Oxígeno; Nitrógeno; Anhídrido carbónico; Metano; Sulfhídrico

D. PARÁMETROS BIOLÓGICOS

Coliformes totales y fecales; Estreptococos fecales; Salmonellas; Enterovirus

2.3.3. SUSTANCIAS CONTAMINANTES DEL AGUA

Hay un gran número de contaminantes del agua que se pueden clasificar de muy diferentes maneras. Una posibilidad bastante usada es agruparlos en ocho grupos de acuerdo al siguiente diagrama:

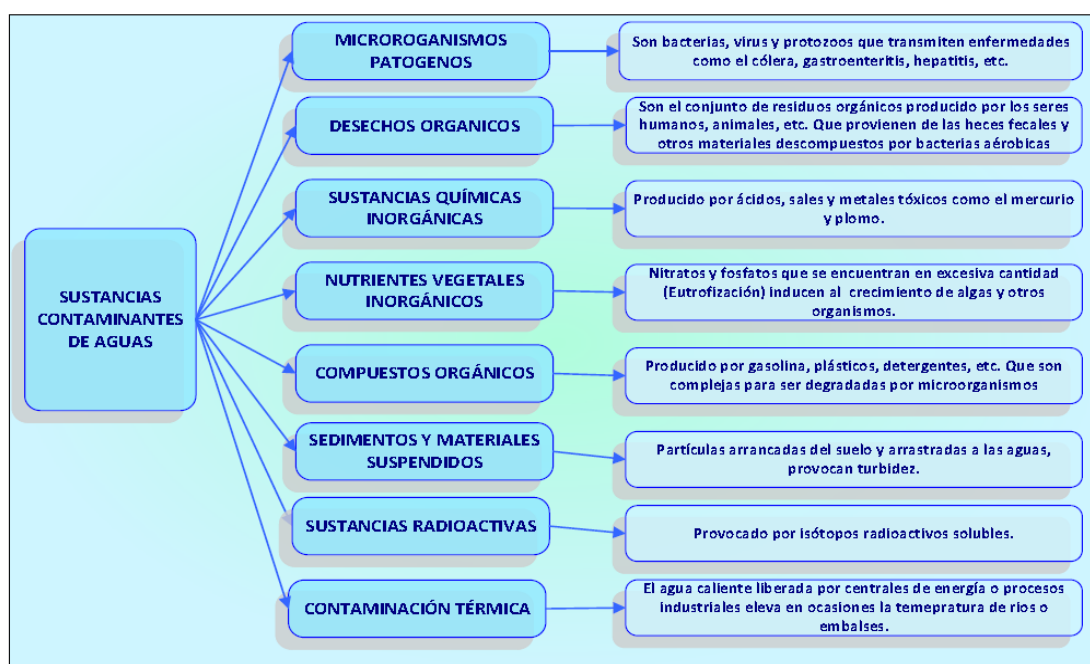


Figura 2. Diversos contaminantes del agua.

2.3.4. FUENTES DE CONTAMINACIÓN DEL AGUA

Contaminar un cuerpo hídrico, significa alterar sus características físicas y/o químicas, empeorando su calidad. Estas alteraciones pueden ser relativamente significativas donde pueden:

- ✓ Construir un peligro para la flora y la fauna acuática.
- ✓ Construir un peligro para la salud del hombre que utiliza esta agua para uso potable.
- ✓ Crear problemas para la utilización de ésta agua en el campo tecnológico, industrial o agrícola.

Las causas de alteración y contaminación generalmente se derivan de la actividad humana y son clasificados según su origen:

- Contaminación de origen doméstica. Por la actividad diaria del hombre, de las casas, de los hoteles, de los restaurantes, de las oficinas, etc.
- Contaminación de origen industrial. Por las descargas industriales que constituyen sin duda el grupo de contaminantes más peligrosos y que presentan los mayores problemas de su eliminación. Compuestos orgánicos peligrosos y metales pesados, aún a muy bajas concentraciones algunas de estas sustancias químicas son tóxicas, mutagénicas y carcinogénicas.
- Contaminación de origen agrícola. Se debe a las actividades que el hombre desarrolla en la agricultura, ganadería y comprende además la presencia de abonos químicos, biosidas, etc.

También hay una fuente de contaminación natural originada por restos de animales y vegetales y por minerales y sustancias gaseosas que se disuelven cuando los cuerpos de agua atraviesan diferentes terrenos. Los materiales orgánicos, mediante procesos biológicos naturales de biodegradación en los que intervienen descomponedores acuáticos (bacterias y hongos), son degradados a sustancias más sencillas. En estos procesos es fundamental la cantidad de oxígeno disuelto en el agua porque los descomponedores lo necesitan para vivir y para producir a biodegradación.

2.4. SUELO:

La palabra suelo se deriva del latín solum, que significa suelo, tierra o parcela. Se le denomina **suelo** a la parte superficial de la tierra, que es biológicamente activa y se desarrolla en la superficie de las rocas. Los suelos son sumamente complejos y diversos, en ellos se lleva a cabo una infinidad de procesos químicos, físicos y biológicos que variarán dependiendo de la zona geográfica, el clima y la actividad que sobre ellos se lleve a cabo. De manera general, están compuestos de minerales y de material orgánico sólido, aunque también hay presencia de agua y gases en su interior. Tanto los minerales, el material orgánico, el agua y los gases

variarán su cantidad según la porción de suelo y la zona geográfica en la que se ubiquen. Los suelos se forman por la combinación de cinco factores interactivos: material parental, clima, topografía, organismos vivos y tiempo.

Otra función muy importante que tiene el suelo como protagonista principal es la generación y transporte de sustancias nutritivas para las plantas y microorganismos del suelo. Su intervención en los ciclos de carbono, azufre, nitrógeno y fósforo es fundamental para el equilibrio de los ecosistemas.

El suelo consigue transformar determinados compuestos orgánicos, descomponiéndolos o modificando su estructura, consiguiendo así la mineralización de numerosas sustancias. La capacidad del suelo para compensar influencias de agentes químicos es, no obstante, limitada; su alteración conduce a la reducción o al colapso de importantes funciones naturales del suelo. La sobrecarga de su capacidad de acumulación convierte al suelo en un foco de emisor de sustancias químicas y contaminantes que lixiviarán afectando a las aguas. Los agricultores han tenido que desarrollar métodos para prevenir la alteración perjudicial del suelo debida al cultivo excesivo y para reconstruir suelos que ya han sido alterados con graves daños.

2.4.1. CLASES DE SUELO

Los suelos muestran gran variedad de aspectos, fertilidad y características químicas en función de los materiales minerales y orgánicos que lo forman. El color es uno de los criterios más simples para calificar las variedades de suelo. La regla general, aunque con excepciones, es que los suelos oscuros son más fértiles que los claros. La oscuridad suele ser resultado de la presencia de grandes cantidades de humus. A veces, sin embargo, los suelos oscuros o negros deben su tono a la materia mineral o a humedad excesiva; en estos casos, el color oscuro no es un indicador de fertilidad.

Los suelos rojos o castaño-rojizos suelen contener una gran proporción de óxidos de hierro (derivado de las rocas primigenias) que no han sido sometidos a

humedad excesiva. Por tanto, el color rojo es, en general, un indicio de que el suelo está bien drenado, no es húmedo en exceso y es fértil. En muchos lugares del mundo, un color rojizo puede ser debido a minerales formados en épocas recientes, no disponibles químicamente para las plantas. Casi todos los suelos amarillos o amarillentos tienen escasa fertilidad. Deben su color a óxidos de hierro que han reaccionado con agua y son de este modo señal de un terreno mal drenado. Los suelos grisáceos pueden tener deficiencias de hierro u oxígeno, o un exceso de sales alcalinas, como carbonato de calcio.

2.4.2. PERFIL DE LOS SUELOS

Es un corte vertical del suelo, va desde la superficie terrestre hasta la roca madre.

El perfil está compuesto capas características, llamadas horizontes; la naturaleza, el número, el grosor y la disposición de éstas también es importante en la identificación y clasificación de los suelos.

Las propiedades de un suelo reflejan la interacción de varios procesos de formación que suceden de forma simultánea tras la acumulación del material primigenio. Algunas sustancias se añaden al terreno y otras desaparecen. La transferencia de materia entre horizontes es muy corriente. Algunos materiales se transforman. Todos estos procesos se producen a velocidades diversas y en direcciones diferentes, por lo que aparecen suelos con distintos tipos de horizontes o con varios aspectos dentro de un mismo tipo de horizonte.

En el altiplano el proceso de la formación del suelo es más lento, sin embargo se puede notar los diferentes horizontes, en cambio en los suelos del trópico es casi normal apreciar el horizonte A y la roca madre. A continuación se describen las características de los horizontes de los suelos.

Horizonte A

Constituye la capa superficial del suelo, tiene grandes cantidades de materia orgánica, ya que en este horizonte existe gran cantidad y densidad e raíces,

microorganismos y otros seres vivos, en algunos suelos bien desarrollados este suelo puede subdividirse en otros sub horizontes.

El horizonte A constituye la capa arable de los suelos, sujeto a muchas modificaciones.

Horizonte B. Es conocido normalmente como subsuelo, la población de seres vivos es reducida, por lo cual la materia orgánica es inferior con relación al horizonte A. Se puede notar el cambio de color, textura, estructura y otras características.

Horizonte C. Está formado por la parte superficial de la roca madre. Las diferencias entre los tipos de suelos se manifiestan no solo a nivel regional, sino también a nivel local. Este horizonte se caracteriza por el mayor contenido de piedras de diferentes tamaños y generalmente es de textura arenosa.

Roca Madre (R). Es la roca parental o roca Madre; que se encuentra en el interior del suelo.

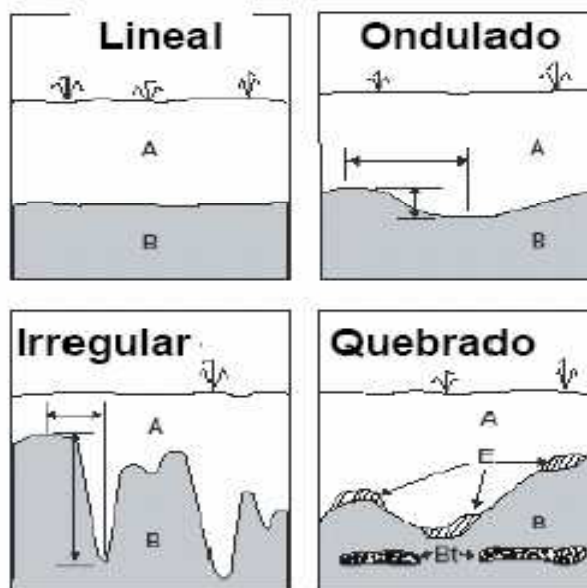


Figura 3: Forma entre límite de horizontes

2.4.3. FERTILIDAD DEL SUELO

La fertilidad de un suelo está relacionada con la disponibilidad de nutrientes minerales para las plantas. Esta depende de un complejo equilibrio de macro y microelementos minerales esenciales para las plantas. Los tres más importantes son N, P y K. Si estos macroelementos se encuentran en niveles disponibles adecuados en el suelo, generalmente el resto de los nutrientes también lo está.

- a. Macronutrientes. Son nutrientes que las plantas requieren en mayores cantidades.
- b. Micronutrientes. Estos nutrientes se requieren en pequeñas cantidades, pero son indispensables.

Cuadro 1. **Relación de Nutrientes en Suelos. Ref. 2.**

Nitrógeno (N)	Boro (B)
Fósforo (P)	Hierro (Fe)
Potasio (K)	Manganeso (Mn)
Calcio (Ca)	Cobre (Cu)
Magnesio (Mg)	Zinc (Zn)
Azufre (S)	Molibdeno (Mo)
	Cobalto (Co)
	Cloro (Cl)

Todos los elementos tienen determinadas funciones, las cuales ayudan al crecimiento y desarrollo de las plantas.

Por otro lado se debe considerar, que la fertilidad del suelo no es constante en el espacio y el tiempo. Así, cuando se realiza un análisis de suelo, además de la fertilidad global, otros factores como la profundidad y el momento de muestreo tienen un gran efecto sobre el resultado de la evaluación.

2.4.4. DESCRIPCIÓN DE LAS CARACTERÍSTICAS DE LOS MACRONUTRIENTES

i. Nitrógeno

Es parte importante de los compuestos orgánicos de la planta, forma proteínas, ácidos nucleicos y otros, la planta asimila en forma de nitratos en su mayoría y amoníaco en menor porcentaje. La deficiencia de nitrógeno puede manifestarse como clorosis o amarillento de la planta, empezando en las hojas viejas. En casos graves puede llegar a marchitarse e incluso morir la planta.

*ii. **Fósforo***

Este elemento forma parte importante en la molécula de energía denominada ATP (Adenin Trifosfato), en los ácidos nucleicos. La deficiencia es mostrada por coloración anormal en las hojas, tono oscuro, azul y verdoso, se puede notar el crecimiento lento de la planta.

*iii. **Potasio***

Ejerce la función de osmoregulador, ósea permite el movimiento del agua en la planta, favorece la fotosíntesis, además incrementa la resistencia a la salinidad. El déficit se muestra con la clorosis e incluso necrosis que comienza en los bordes y en el apéndice de la hoja, también se reduce la rigidez de la planta. Cuando existe el déficit de agua se marchitara rápidamente la planta.

*iv. **Calcio***

Es necesario para la división y el crecimiento de la célula, juega un papel esencial en la absorción de los elementos nutritivos y varios procesos metabólicos. La

deficiencia del calcio produce una retardación del crecimiento y amarillento de las plantas.

v. **Magnesio**

Juega un papel importante en la fotosíntesis, en la planta se encuentra en los cloroplastos de la célula. Los síntomas de deficiencia aparecen en primer lugar en las hojas viejas. Estas muestran un amarillento progresivo entre los nervios, hasta generalizarse en toda la hoja.

vi. **Azufre**

Forma parte de algunos aminoácidos esenciales y vitaminas. La escasez de azufre perjudica la formación de los aminoácidos. El follaje adquiere un color verde pálido que se extiende en toda la planta seguido de la clorosis y marchites.

2.4.5. IMPORTANCIA DE LOS MICRONUTRIENTES

Estos nutrientes se requieren en pequeñas proporciones. Sin embargo, la deficiencia de uno o más micronutrientes pueden tener mucha influencia sobre el crecimiento y desarrollo de los cultivos, esto puede pasar cuando se usa excesivamente los fertilizantes químicos ya que la mayoría no tienen micronutrientes.

2.4.6. ANÁLISIS DE SUELOS EN LABORATORIO

El análisis químico de los suelos como herramienta del diagnóstico de la fertilidad del suelo, tiene como propósito determinar el contenido de nutrimentos esenciales para el desarrollo de las plantas.

Desde el punto de vista AGRONÓMICO los principales motivos para realizar los análisis químicos de los suelos son tres, donde nuestro interés principal como químicos se centra en el segundo objetivo:

- a) Generar información para el manejo y mejoramiento de los suelos.

- b) Evaluar el estado de la fertilidad para recomendar las prácticas de fertilización.

Es tener claro el propósito con que se realiza un análisis de suelo, que ayuda a tomar decisiones sobre el modo de muestreo, la manera de preparar la muestra, los elementos o las fracciones de estos que interesa determinar y las técnicas analíticas a utilizar.

Para el diagnóstico se realizan las siguientes determinaciones:

*MACRONUTRIMENTOS: Nitrógeno-total, Nitrógeno-nitrato, Fósforo-fosfato, Potasio, Calcio, Magnesio, Sodio, Azufre.

*MICRONUTRIMENTOS: hierro, cinc, cobre, manganeso, boro.

*CLASE TEXTURAL del suelo, materia orgánica, pH, C.E.

DIAGNÓSTICO DE LA CALIDAD DEL AGUA DE RIEGO.

*Iones solubles: Na^+ , K^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , NO_3^- , SO_4^{-2} , Cl^- , CO_3^{-2} , HCO_3^-

En los siguientes cuadros se los muestran análisis de laboratorio de suelos de diferentes lugares de Bolivia.

Cuadro 2. Análisis de un suelo en los yungas

Muestra	Textura			Carbonatos Libres	pH	H+Al	Cationes				C	N	P	DAP
	Arena	Limo	Arcilla				Ca	Mg	Na	K				
0-20 cm	Arena	Limo	Arcilla				Meq/100g de suelo seco				%	ppm	g/cm ³	
A	12	59	29	Ausentes	4,9	3.85	1.15	0.57	0.57	0.31	5,78	0,4	12,3	1,4

DAP. Densidad aparente.

Cuadro 3. Análisis de un suelo del Altiplano

Muestra	Textura			Carbonatos Libres	pH	H+Al	Cationes				C	N	P	DAP
	Arena	Limo	Arcilla				Ca	Mg	Na	K				
0-20 cm	Arena	Limo	Arcilla				Meq/100g de suelo seco				%	ppm	g/cm ³	
B	6	88	6	Presentes	8,4	0.04	10.1	1.43	3.85	2.07	0.80	.02	1.15	1.30

Cuadro 4. Análisis de un suelo del valle

Muestra	Textura			Carbonatos Libres	pH	H+Al	Cationes				C	N	P	DAP
	Arena	Limo	Arcilla				Ca	Mg	Na	K				
0-20 cm							Meq/100g de suelo seco				%	ppm	g/cm ³	
C	35	20	45	Ausentes	6.9	2.12	6.40	4.16	0.05	0.76	3.4	0,2	26.7	1.80

Cuando se tiene suelos con bastante materia orgánica, no hay mayor problema para realizar el muestreo, porque están verificables a simple vista.

2.5. FERTILIZANTES Y ABONOS ORGÁNICOS

Pureza de los fertilizantes y abonos orgánicos

Se refiere a la cantidad de elemento puro que tiene un fertilizante o los abonos naturales.

Fertilizantes

En las semilleras y agroveterinarias existe gran variedad de fertilizantes, sin embargo hay que destacar que debe manejarse adecuadamente puesto que a veces puede ser riesgoso, además hay que tener en cuenta que no siempre tiene todo lo que requiere la planta, entre los más comunes se tiene:

Nitrogenados:

- Urea 46% de nitrógeno
- Nitrato de amonio 33% de nitrógeno

Fosfatados

- Fosfato di amónico 20% P₂O₅
- Superfosfato triple 46% P₂O₅

Potásicos:

- Cloruro de potasio 60%K₂O

- Sulfato de potasio 50% K_2O

El momento de la aplicación de los fertilizantes es el 100% en el caso de P y K al principio de la época de siembra, mientras que en el nitrógeno se debe aplicar 50% en la siembra y 50% en el aporque.

2.6. PLAGUICIDA:

Cualquier sustancia o mezcla de sustancias destinadas a prevenir, destruir o controlar cualquier plaga, incluyendo los vectores de enfermedades humanas o de los animales, las especies de las plantas o animales indeseables que causan perjuicio o que interfieren de cualquier otra forma en la producción, elaboración, almacenamiento, transporte o comercialización de alimentos, productos agrícolas, productos de madera o alimentos para animales, o que pueden administrarse a los animales para combatir insectos, arácnidos u otras plagas en o sobre sus cuerpos". Definición de la FAO.

Un plaguicida está formulado básicamente por uno o más ingredientes activos (i.a.) y sustancias auxiliares (ingredientes inertes y coadyuvantes). El compuesto activo es el compuesto químico, que ejerce la acción de plaguicida, es decir él que combate o mata la plaga. Los compuestos inertes, son compuestos químicos orgánicos o minerales que se emplean para adecuar el inerte activo a las concentraciones necesarias es decir cumplen la función de solventes. Los coadyuvantes son compuestos químicos que ayudan a mejorar la eficiencia y estabilidad de los plaguicidas.

Los plaguicidas se pueden clasificar de diferentes maneras: El destino; el modo de acción; el grupo químico; el grado de toxicidad y la época de clasificación.

EL COLOR DE LA ETIQUETA ES	SU PELIGROSIDAD ES
ROJO	Ia Extremadamente tóxico
ROJO	Ib Altamente tóxico
AMARILLO	II Moderadamente tóxico
AZUL	III Ligeramente tóxico
VERDE	IV Menos tóxico (precaución)

Figura 4. Color de las etiquetas de los Plaguicidas según su grado de peligrosidad.

2.7. COADYUVANTES:

Los coadyuvantes cumplen la función de ayudar a mejorar el desempeño de una aplicación por aspersión. Algunas de estas funciones incluyen adherencias, compatibilidad, corrección de pH, ablandamiento de aguas, reducción de espuma, reducción de evaporación, penetración, minimización que se deriva y muchas otras. En otras palabras los coadyuvantes reducen o eliminan muchos de los problemas de las aplicaciones de los plaguicidas, y es frecuente que se necesite de una combinación de ellos, compatibles y complementarios entre sí, para multiplicar sus efectos beneficiosos.

Los coadyuvantes son materiales o sustancias químicas que se agregan a las mezclas de aspersión de plaguicidas con los propósitos de:

- * Mejorar la actividad o desempeño del plaguicida.
- * Minimizar o eliminar los problemas de aplicación, modificando las características físicas de la mezcla de aspersión.

El conocimiento de los adyuvantes y de las funciones que cada uno de ellos cumple (adherencia, potenciación del herbicida, regulación de pH, etc.) y de su correcta utilización ayuda a obtener el funcionamiento óptimo del plaguicida, ya que el mismo en presencia de un surfactante no iónico puede ser muy diferente cuando

se está mezclando con un surfactante iónico, por ejemplo detergentes, jabones, etc.

2.8. MUESTREO

El muestreo de un sitio potencialmente contaminado por sustancias inorgánicas y/o orgánicas tiene como objetivo la obtención de información sobre la concentración de tales sustancias en la región ya sea de suelos y aguas, de manera que pueda establecerse una comparación con los niveles de referencia propuestos para la protección de la salud humana y los ecosistemas.

La importancia del muestreo radica en que la información sobre sustancias contaminantes ha de ser significativa y fiable, de manera que la toma de decisiones sobre el sitio potencialmente contaminado sea adecuada a su particular problemática. En concreto, la problemática de cada sitio queda referida a los riesgos que existan para la salud humana y la protección de los ecosistemas.

Los grados de significación y la fiabilidad de la información a obtener en un sitio potencialmente contaminado están estrechamente relacionados con la adecuación del muestreo a las peculiares características ambientales de cada sitio. Esto es así porque dependiendo del muestreo, el valor estadístico obtenido para cada contaminante reflejará con mayor o menor precisión el valor real existente en el sitio. Por tanto, la selección del procedimiento de muestreo es crucial, y de él depende en gran medida que las decisiones tomadas sobre un sitio potencialmente contaminado sean eficaces para abordar y solucionar su problemática.

2.8.1. TOMA DE MUESTRAS

El diseño del muestreo consiste en proponer y aplicar en cada sitio el procedimiento más adecuado para obtener información apropiada sobre el contenido de sustancias contaminantes en el suelo. Resulta conveniente e interesante destacar que el muestreo y análisis de muestras de constituyen un

proceso que se caracteriza por ser caro en términos de recursos humanos y económicos; y además, costoso en el tiempo.

Consecuentemente, los esfuerzos para acometer el muestreo han de adecuarse a las limitaciones que imponen tales condicionantes. En definitiva, el planteamiento debe consistir en maximizar la obtención de información significativa y fiable del sitio potencialmente contaminado con el mínimo posible de esfuerzos humanos, económicos y temporales.

Así pues, el planteamiento debe dirigirse a optimizar el muestreo en cada sitio potencialmente contaminado. Para ello, el conocimiento de la distribución espacial de los contaminantes, que está en función de las características ambientales existentes (p. ej., tipos de suelo), es esencial.

Es un hecho establecido que más del 50% de todos los errores en análisis medioambiental se producen por un muestreo incorrecto. No obstante, estos problemas pueden evitarse si se tienen en cuenta los siguientes aspectos en el control de las muestras:

- 1) Seguridad de la persona que realiza la toma de muestra
- 2) Obtención de una muestra representativa
- 3) Evitar la contaminación de la muestra
- 4) Proteger la muestra de cualquier cambio químico, físico o biológico antes del análisis.

2.8.2. MUESTREO DE AGUAS

La toma de muestras de aguas es una faceta importante a considerar previa al análisis, pues de nada servirá realizar determinaciones analíticas muy precisas si las muestras que llegan al laboratorio no son representativas para los fines que

realiza el análisis. Los aspectos principales objeto de atención en la toma de muestras son:

- a. PARÁMETROS DE ESTUDIO:** Serán enumerados los parámetros fisicoquímicos, microbiológicos y toxicológicos objeto de estudio. Por otra parte, se establecerá cuáles de ellos serán determinados “in situ” y cuales en laboratorio, en función de los objetivos del estudio y las posibilidades técnicas en cada caso.
- b. TIPO DE MUESTRAS A RECOGER**

Según los objetivos del estudio de los vertidos o cauces naturales y los recursos con que se cuente se pueden recoger y analizar muestras únicas (sencillas); formados por diferentes submuestras tomadas en un mismo punto en diferentes momentos, (muestras compuestas); muestras tomadas en diferentes puntos en un mismo momento, (muestras integradas). Estas últimas tienen la ventaja de la reducción del número de análisis para una misma precisión de estudio pero cuenta con la desventaja de no registrar picos de contaminación y no ser utilizable para la determinación de algunos parámetros (microbiológicos y gases disueltos).

- c. VOLUMEN DE LA MUESTRA**

Es esencial, en esta fase previa, la definición de la cantidad de muestra de aguas a recoger. Esta debe ser suficiente para llevar a cabo todos los análisis y ensayos previstos y realización de repeticiones en caso necesario (control de calidad, contraste frente a disconformidades, etc.).

- d. NÚMERO DE MUESTRAS A DETERMINAR**

Uno de los aspectos principales de la planificación de los trabajos de campo es la elección adecuada del mínimo número de muestras a recoger y analizar para que el muestreo del vertido de aguas residuales resulte estadísticamente representativo.

Diversos parámetros varían con el tiempo, por lo que si no pueden evaluarse in situ, deben preservarse mediante aditivos. Los aditivos varían según el compuesto específico a determinar, por lo que puede ser necesario tomar varias muestras.

La temperatura, el pH y los gases deben determinarse inmediatamente en el lugar de muestreo

e. ENVASES Y CANTIDAD

Los envases deben ser de vidrio o polietileno. Lavado con HCl 1N y H₂O destilada. Esterilizado en autoclave, El volumen de la muestra es de 2 – 4 litros.

f. CONSERVACIÓN DE MUESTRAS

El tiempo transcurrido entre el muestreo y el análisis ha de ser el mínimo posible. Un método general de conservación es mantener la muestra a 4°C en la oscuridad.

La tabla recoge, para diversos compuestos, el tiempo máximo que debe transcurrir entre la toma de muestra y el análisis, así como el método de conservación.

Los métodos de conservación de muestras de aguas a los que se alude en la tabla son:

N°	Refrigeración a 4°C
1	H ₂ SO ₄ pH 2
2	NaOH pH 12
3	Congelación y oscuridad
4	20 mg/L HgCl ₂
5	H ₃ PO ₄ pH<4 1g/L CuSO ₄
6	Filtrar in situ
7	HNO ₃ pH<2
8	2mL de Acetato de Zinc 2N

Tabla 1. Métodos de Conservación de muestras de aguas

DETERMINACIÓN	CONSERVACIÓN	TIEMPO MÁXIMO
Acidez - alcalinidad	1	24 h
Amonio	1 o 2	24 h
Anhídrido Carbónico		Inmediato
Carbono orgánico total	1 o 2	24 h
Cianuros	1 o 4	24 h
Cloro		Inmediato
Cloruros		7 días
Color	1	24 h
Conductividad	1	24 h
DBO	1	6 días
DQO	3	Lo antes posible
Detergentes	6	1 día
Fenoles	7	24 h
Fluoruros		7 días
Fosfatos disueltos	8	24 h
Fósforo total	1 o 3	7 días
Grasas y aceites	1 y 3	24 h
Metales	9	6 meses
Nitratos	1 o 3	24 h
Nitritos	1 o 3	24 h
Olor	1	Lo antes posible
Oxígeno disuelto		Inmediato
Ozono		Inmediato
pH		Inmediato
Residuos	1	7 días
Sabor		Inmediato
Sílice	1	7 días
Sulfatos	1	7 días
Sulfuros	10	24 h
Temperatura		Inmediato
Turbidez	1	Lo antes posible

Tabla 2. Método de conservación para cada parámetro de análisis en aguas y su tiempo máximo de medición.

2.9. VALIDACIÓN

Validar un método analítico consiste en verificar y documentar su validez para un uso predicho¹. El proceso de verificación se realiza experimentalmente y la documentación se obtiene siguiendo un protocolo que incluye la evaluación de parámetros matemático-estadístico y operativo-económico, sobre la metodología.

Tabla 3. Parámetros de calidad de un método analítico

Tipo matemático /Estadístico	Tipo económico/operativo
Veracidad. Trazabilidad	Inversión
Precisión. Incertidumbre	Mantenimiento
Linealidad	Rapidez
Sensibilidad	Facilidad de uso
Límite de detección	
Límite de cuantificación	
Robustez	

2.10. NTC-ISO/IEC 17025

La norma internacional ISO/IEC 17025 “Requisitos generales para la competencia de los laboratorios de ensayo y de calibración”, en su segunda edición, especifica que los laboratorios deben aplicar métodos y procedimientos apropiados para todos los ensayos o las calibraciones dentro de su alcance.

Cuando el cliente no especifique el método a utilizar, el laboratorio debe seleccionar los métodos apropiados que hayan sido: *publicados en normas internacionales, publicados en libros o revistas técnicas especializadas, publicados*

por organizaciones técnicas reconocidas o especificados por el fabricante del equipo. También se pueden utilizar los métodos desarrollados por el laboratorio o los métodos adoptados por el laboratorio, si son apropiados para el uso previsto y si han sido validados².

2.11. Validación interna de metodologías analíticas

La validación es la confirmación, a través del examen y el aporte de evidencias objetivas de que se cumplen los requisitos particulares para un uso específico previsto. El laboratorio debe validar los métodos no normalizados, los métodos que diseña o desarrolla, los métodos normalizados empleados fuera del alcance previsto, así como las ampliaciones y las modificaciones de los métodos normalizados, para confirmar que los métodos son aptos para ser aplicados³⁻⁵.

3. CONCEPTOS BÁSICOS DE LOS PARÁMETROS MEDIBLES EN LABORATORIO

3.1. ANÁLISIS DE AGUAS

3.1.1. DUREZA TOTAL

Propiedad que refleja la presencia de metales alcalinotérreos en el agua. De estos elementos, el calcio y el magnesio constituyen los principales alcalinotérreos en aguas continentales, mientras que el bario y estroncio se presentan, adicionalmente a los anteriores en cuerpos de agua con algún tipo de asociación marina.

La dureza en el agua es el resultado de la disolución y lavado de los minerales que componen en el suelo y las rocas.

Aunque los carbonatos de calcio y magnesio son frecuentes en la corteza terrestre, su solubilidad es muy baja, tal como puede deducirse a partir de sus constantes de solubilidad. Sin embargo en aguas ácidas la solubilidad de estas aguas aumenta apreciablemente y eso es precisamente lo que ocurre con las aguas subterráneas

en la zona de recarga: se acidifican con CO_2 , al paso por la zona radicular de los suelos.

El efecto de la acidez del bióxido de Carbono sobre la solubilidad de los carbonatos, consiste básicamente en su transformación a bicarbonatos, los cuales forman sales mucho más solubles. Aunque la dureza en el agua es una de las principales características de las aguas subterráneas (mayor grado de mineralización) y/o de la afectación de las aguas continentales por las aguas marinas este también puede estar asociada a los vertimientos de aguas residuales, como por ejemplo, a las aguas residuales agrícolas.

La eliminación de la dureza se hace, principalmente, por descalcificación o ablandamiento por intercambio iónico con resinas.

Afecta tanto a las aguas domésticas como a las industriales y desde el punto de vista de la ósmosis inversa es uno de los principales parámetros que se deben controlar.

- Las aguas con valores de 0 a 50 ppm de CaCO_3 se llaman blandas.
- De 51 a 100 ppm de CaCO_3 ligeramente duras.
- De 100 hasta 200 ppm de CaCO_3 , moderadamente duras.
- Y a partir de 200 ppm de CaCO_3 , muy duras.

3.1.2. BORO

El boro es esencial para el crecimiento de las plantas, aunque para determinados vegetales un exceso de dicho elemento por encima de 2,0 mg/L en el agua de riego es perjudicial y pueden afectar a algunos en concentraciones del orden de 1,0 mg/L. El agua potable rara vez contiene más de 1 mg de B/L y generalmente se considera que las concentraciones inferiores a 0,1 mg/L son inocuas para el consumo humano. El boro puede aparecer naturalmente en algunas aguas, o pasar a los cursos de agua procedentes de compuestos para limpieza o aguas residuales industriales. El agua de mar contiene aproximadamente 5 mg de B/L, y este

elemento se encuentra en los estuarios salinos asociados a otras sales del agua de mar. La ingestión de grandes cantidades de Boro puede afectar al sistema nervioso central. La ingestión prolongada puede dar lugar a un síndrome clínico denominado borismo.

El método de carmín es adecuado para determinar concentraciones de boro de 1 a 10 mg/L. Con el método de la curcumina también se puede determinar pero para concentraciones bajas de 0,1 a 1 mg/L. Hay otro método también que es de plasma de acoplamiento inducido.

3.2. ANÁLISIS DE SUELOS

3.2.1. ANÁLISIS DE pH EN SUELOS

La lectura de pH se refiere a la concentración de iones hidrógeno activos (H^+) que se da en la interface líquida del suelo, por la interacción de los componentes sólidos y líquidos. La concentración de iones hidrógeno es fundamental en los procesos físicos, químicos y biológicos del suelo. El grado de acidez o alcalinidad de un suelo es determinado por medio de un electrodo de vidrio en un contenido de humedad específico ó relación de suelo-agua, y expresado en términos de la escala de pH.

Tabla 4: Criterios de evaluación de un suelo con respecto a su pH (NOM-021-REC-NAT-2000)

Categoría	Valor de pH
Fuertemente ácido	< 5.0
Moderadamente ácido	5.1 - 6.5
Neutro	6.6 - 7.3
Medianamente alcalino	7.4 - 8.5
Fuertemente alcalino	8.5

3.2.2. HUMEDAD

El agua es esencial para todos los seres vivos porque en forma molecular participa en varias reacciones metabólicas celulares, actúa como un solvente y portador de nutrimentos desde el suelo hasta las plantas y dentro de ellas. Además, intemperiza las rocas y los minerales, ioniza los macro y micronutrientes que las plantas toman del suelo, y permite que la materia orgánica sea fácilmente biodegradable. El contenido de agua en el suelo puede ser benéfico, pero en algunos casos también perjudicial.

El exceso de agua en los suelos favorece la lixiviación de sales y de algunos otros compuestos; por lo tanto, el agua es un regulador importante de las actividades físicas, químicas y biológicas en el suelo (Topp, 1993).

Aunque es recomendable determinar la humedad a la capacidad de campo de los suelos, es decir, la cantidad de humedad que un suelo retiene contra la gravedad, cuando se deja drenar libremente; en algunas ocasiones, cuando se trata de suelos contaminados, por ejemplo con hidrocarburos del petróleo, es difícil llevar a cabo esta medición por la dificultad de rehidratar suelos secos con estas características. Por lo que la medición de humedad se realiza sólo en función del porcentaje de agua que retiene este tipo de suelos.

3.2.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELOS

La conductividad eléctrica es la capacidad de una solución acuosa para transportar una corriente eléctrica, que generalmente se expresa en mmhos/cm o en mSiemens/m; la NOM-021-RECNAT-2000 establece dSiemens/m a 25°C. Es una propiedad de las soluciones que se encuentra muy relacionada con el tipo y valencia de los iones presentes, sus concentraciones total y relativa, su movilidad, la temperatura del líquido y su contenido de sólidos disueltos. La determinación de la conductividad eléctrica es por lo tanto una forma indirecta de medir la salinidad del agua o extractos de suelo.

De acuerdo con los valores de conductividad eléctrica, pH y porcentaje de sodio intercambiable, los suelos se pueden clasificar en las siguientes categorías:

a) Suelos salinos. Se caracterizan porque su extracto de saturación tiene un valor de conductividad eléctrica igual o superior que 4 mS/cm a 25°C y la cantidad de sodio intercambiable es menor de 15%. Por lo general tienen una costra de sales blancas, que pueden ser cloruros, sulfatos y carbonatos de calcio, magnesio y sodio.

b) Suelos sódicos. Presentan un color negro debido a su contenido elevado de sodio. Su porcentaje de sodio intercambiable es mayor que 15, el pH se encuentra entre 8.5 y 10.0, y la conductividad eléctrica está por debajo de 4 mmhos/cm a 25°C.

c) Suelos salino-sódicos. Poseen una conductividad eléctrica de 4 mmhos/cm a 25°C, una concentración de sodio intercambiable de 15% y el pH es variable, comúnmente superior a 8.5 (Muñoz *et al.*, 2000).

La conductividad eléctrica se puede complementar con la determinación de Na⁺ o bases intercambiables (K⁺, Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺). Principalmente si los suelos fueron contaminados con aguas congénitas.

Tabla 5. Criterios para evaluar la salinidad de un suelo, con base en su conductividad.

Categoría del suelo	Valor (mmhos/cm o dS/m)
No salino	0 - 2.0
Poco salino	2.1 - 4.0
Moderadamente salino	4.1 - 8.0
Muy salino	8.1 - 16.0
Extremadamente salino	> 16.0

Vazquez y Bautista (1993).

3.2.4. MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES

Tabla 6. Interpretación del contenido de materia orgánica en suelos

Clase	Materia orgánica (%)	
	Suelos volcánicos	Suelos no volcánicos
Muy bajo	< 4.0	< 0.5
Bajo	4.1 - 6.0	0.6 - 1.5
Medio	6.1 - 10.9	1.6 - 3.5
Alto	11.0 - 16.0	3.6 - 6.0
Muy alto	> 16.1	> 6.0

3.2.5. NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO KJELDAHL EN SUELOS Y FERTILIZANTES

El nitrógeno se encuentra en la atmósfera, pero de allí no puede ser asimilado por las plantas, se requiere que este se acumule en el suelo y allí sea descompuesto por bacterias que lo convertirán en nitrógeno nítrico, compuesto que será fácilmente asimilado por las plantas. Este en forma sintética es soluble en agua y es irrigado en el suelo para que la raíz lo absorba y lo aproveche, el nitrógeno siempre es barrido por el agua y es fácil que este no sea asimilado por las raíces.

Los beneficios son que ayuda a la formación de las raíces, de los órganos vegetativos y en la fecundación, el nitrógeno hace que la planta crezca pronto y adquiera un color verde oscuro. En cuanto a la insuficiencia las plantas raquílicas, la maduración de los frutos se acelera aun con los frutos pequeños, las hojas se tornan de color verde amarillento y estas se caen prematuramente en otoño, el rendimiento de las cosechas disminuyen ostensiblemente. Dentro del exceso es el retraso en la maduración, adquieren más fácilmente las enfermedades por lo que se vuelven vulnerables ante ellas.

La mayor parte del nitrógeno se encuentra en los suelos en forma orgánica. Ordinariamente se presentan cantidades relativamente pequeñas, en forma de compuestos de AMONIO y NITRATOS, que son las formas asimilables.

Aún cuando el método Kjeldahl ha sido modificado muchas veces, la determinación del nitrógeno total no es tan simple como se cree frecuentemente. Están sometidos a muchas dificultades, algunas de las cuales pueden conducir a la obtención de resultados bajos.

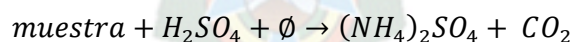
ANÁLISIS DE NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO DE KJELDAHL

El método Kjeldahl es usado para convertir el nitrógeno de la muestra en amonio, el que se destila en medio alcalino, liberando amoníaco (NH_3) que se recibe en el HCl.

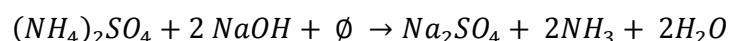
El procedimiento utilizado, partiendo de la muestra hasta obtener nitrógeno medible, comprende tres pasos fundamentales:

1.- Pre tratamiento de la muestra, cuando la misma contiene N-N y N-O (azo nitroso y nitro compuestos), nitritos, nitratos y otros, compuestos resistentes a la digestión.

2.- **Digestión** de la muestra por calentamiento con H_2SO_4 concentrado para la destrucción de la materia orgánica. Se da la presencia de catalizadores, oxidantes y sales para aumentar el punto de ebullición, y facilitar la oxidación de la materia orgánica como la conversión de todas las formas de nitrógeno N^{+3} , que en medio ácido se encuentran en forma radical amonio (NH_4^+); es decir, se llevan las formas orgánicas a formar minerales de nitrógeno.



3.- **Destilación.** Una vez transformado el nitrógeno en NH_4 , se expone a una base fuerte como el hidróxido de sodio para formar hidróxido de amonio, que por la acción del calor se descompone en NH_3 y H_2O .



4.- Determinación del nitrógeno total por volumetría. El amoníaco desprendido por la reacción se recoge en un volumen conocido de solución valorada de ácido clorhídrico y por comparación con un blanco se determina la cantidad de ácido que reaccionó con el NH_3 .



5.- **Acidificación**, para evitar la pérdida del nitrógeno.

En la tabla se presentan valores de nitrógeno que sirven para evaluar la calidad de un suelo.

Categoría	Valor (%) de nitrógeno en suelo
Extremadamente pobre	< 0.032
Pobre	0.032 - 0.063
Medianamente pobre	0.064 - 0.095
Medio	0.096 - 0.126
Medianamente rico	0.127 - 0.158
Rico	0.159 - 0.221
Extremadamente rico	> 0.221

Tabla 7. Criterios para evaluar un suelo con base en su contenido de nitrógeno total. (Moreno, 1978).

3.2.6. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO CIC Y BASES INTERCAMBIABLES

Todas las moléculas, en mayor o menor medida, tienen minúsculas cargas eléctricas, positivas y/o negativas. Por ello, en el suelo actúan como pequeños imanes, formando entre ellas estructuras que pueden ser muy simples, como la atracción entre una partícula de arcilla cargada negativamente y una partícula de un fertilizante cargada positivamente; o muy complejas, como cuando hay la materia orgánica, con infinidad de cargas eléctricas de ambos signos.

La CIC o capacidad de intercambio catiónico es la capacidad del suelo para retener e intercambiar diferentes elementos minerales. Esta capacidad aumenta notablemente con la presencia de materia orgánica, y podría decirse que es la base de lo que llamamos fertilidad del suelo.

Los cationes como NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Na^+ , H^+ , Al^{3+} , los anión como NO_3^- , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , etc...). La CIC depende de la textura del suelo y del contenido de materia orgánica.

En general, entre más arcilla y materia orgánica en el suelo, la capacidad de intercambio es mayor. El contenido de arcilla es importante, debido a que estas pequeñas partículas tienen una relación alta de área superficial a volumen. Los diferentes tipos de arcillas presentan diferentes valores de la CIC. Las esmectitas tienen una mayor capacidad de intercambio catiónico (80-100 miliequivalentes* 100 g^{-1}), seguida por ilitas (15-40 meq *100 g^{-1}) y caolinitas (3-15 meq* 100 g^{-1}).

Algunos ejemplos de valores de capacidad de intercambio catiónico para diferentes texturas de suelo se mencionan a continuación:

Textura de suelo	CIC (meq/100 g suelo)
Arenas (color claro)	3 - 5
Arenas (color oscuro)	10 - 20
Franco	10 - 15
Franco limoso	15 - 25
Arcilla y franco arcilloso	20 - 50
Suelos orgánicos	50 - 100

Tabla 8. Ejemplo de valores de CIC para diferentes texturas de suelos.

En general, en la mayoría de los suelos la CIC aumenta cuando se presentan incrementos en el pH.

3.2.7. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ Y EL ALUMINIO INTERCAMBIABLES

El término pH define la relativa condición básica o ácida de una sustancia. Cuando un suelo se satura con H^+ actúa como un ácido débil. Mientras mayor sea el H^+ retenido por el complejo de intercambio, mayor será la acidez del suelo. El aluminio (Al) también actúa como un agente acidificante y activa el H^+ .

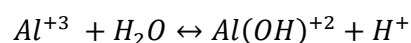
El significado práctico de la expresión logarítmica del pH es que cada cambio de una unidad en pH representa un cambio de una magnitud 10 veces mayor en la acidez o alcalinidad del suelo. Así, por ejemplo, un suelo con pH de 6.0 tiene 10 veces más actividad de iones H⁺ que uno de pH 7.0. La necesidad de cal se incrementa rápidamente a medida que el pH del suelo se reduce.

En el pH del suelo tienen influencia varios factores, entre los que se incluyen: material de origen y profundidad del suelo, precipitación, inundación, vegetación natural, cultivos sembrados y fertilización nitrogenada.

En los suelos rojos tropicales los minerales arcillosos son estables hasta un pH tan bajo como 5.0. El Al y el Fe se encuentran atrapados dentro de las estructuras de las arcillas; se tornan tóxicos para la planta, solamente cuando la caolinita y los óxidos e hidróxidos se disuelven; es decir, cuando el pH llega a un rango entre 5.0 y 5.3, liberando Al a la solución del suelo. En estos casos la toxicidad del Al puede corregirse si se encala el suelo hasta llegar a un pH de 5.5 a 6.0, lo cual logra la precipitación del Al tóxico como hidróxido de aluminio Al(OH)₃, y causa al mismo tiempo un incremento apreciable en la CIC (suelos de carga variable).

La toxicidad del Al es probablemente el factor que más limita el crecimiento de las plantas en suelos fuertemente ácidos (pH menor que 5.5 en la mayoría de los suelos). El H⁺ solamente es tóxico a un pH menor que 4.2.

Como se mencionó anteriormente, el pH del suelo es una expresión de la actividad del H⁺. La principal fuente de H⁺ en la mayoría de los suelos de pH menor que 5.5 es la reacción de Al con el agua, como se demuestra en la siguiente ecuación:



Esta reacción libera H⁺ (acidifica) y a su vez incrementa la cantidad de Al⁺³ listo para reaccionar nuevamente. A medida que los iones básicos como Ca⁺², Mg⁺² y K⁺ son removidos por la absorción de las plantas o se pierden por lixiviación, pueden

ser reemplazados por Al^{+3} . Este proceso incrementa la actividad de H^{+} y por lo tanto reduce el pH del suelo en forma constante.

El pH influye en la actividad microbiana del suelo. Las bacterias se desarrollan mejor en pH neutro y los hongos filamentosos en pH ácidos; así, la degradación de hidrocarburos es mejor en condiciones de pH neutro y alcalino que en pH ácidos (Maier *et al.*, 1999).



CAPÍTULO II

4. OBJETIVOS

4.1. OBJETIVO GENERAL

- ✓ Reforzar los conocimientos adquiridos en la CARRERA DE CIENCIAS QUÍMICAS aplicándolos en los laboratorios de control de calidad del IBTEN.
- ✓ Adquirir habilidades y destrezas en el manejo de materiales, equipos de laboratorio, preparación de soluciones y estándares de calibración.
- ✓ Elaborar una curva de calibración con un estándar multielemental para la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total trabajando con Selenio como estándar interno.

4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Realizar ensayos fisicoquímicos en aguas: Carbonatos y Bicarbonatos, Cloruros, Nitratos, Nitritos, Dureza total, Alcalinidad total, Acidez total, pH y Conductividad Eléctrica (C.E.), Boro, Demanda Bioquímica de Oxígeno y el Muestreo de aguas superficiales y residuales
- ✓ Realizar ensayos fisicoquímicos en suelos: pH en agua, en cloruro de potasio, C. E. (1:5), Materia Orgánica, Nitrógeno Total.
- ✓ Realizar ensayos fisicoquímicos para Fertilizantes: Humedad, nitrógeno total, pH, C.E., Boro.
- ✓ Realizar análisis químicos de compuestos activos en Formulados de Plaguicidas y Coadyuvantes.
- ✓ Realizar análisis en sedimentos por la técnica de Fluorescencia de Rayos X en modo de Energía Dispersiva.
- ✓ Verificar la curva por tres muestras de solución de Control. ARCAL-10101-1, 1010-2, y una muestra preparada.

CAPÍTULO III

5. PARTE EXPERIMENTAL

En esta parte experimental se pretende, explicar los principios de los ensayos, los procedimientos que se sigue para sus determinaciones y sus interferencias. Ensayos realizados en aguas, suelos, fertilizantes, plaguicidas y sedimentos. Los métodos utilizados son recopilados por los textos: métodos normalizados de análisis en aguas y aguas residuales (**smw 20th edition, 19 th edition**); agencia de protección del medio ambiente (**EPA**) y procedimiento para el análisis de suelos (**ISRIC 4 th edition**).

5.1. LIMPIEZA DE LOS MATERIALES DE VIDRIO

- ✓ Lavar el material a utilizar con agua corriente y luego con detergente alcalino, de preferencia sobre pH 10.
- ✓ Lavar con agua corriente los restos de detergente y posteriormente enjuagar 3 veces con agua destilada.
- ✓ Enseguida sumergir el material en solución de HNO₃ 1 N, durante 12 Hrs.
- ✓ Lavar 3 veces con agua destilada y enjuagar 3 veces con agua desionizada.
- ✓ Finalmente secar a < 70°C en estufa.

El material de vidrio no deberá ser sujeto a un lavado rutinario con jabón o detergente, los cuales son fácilmente fuente de contaminación con fósforo. Si se lavan, el material debe enjuagarse con agua regia y después con agua destilada desionizada tres veces antes de usar.

5.2. ENSAYOS DE AGUAS

Los parámetros realizados son:

- * Carbonatos y bicarbonatos
- * Dureza Total
- * Alcalinidad
- * pH
- * Conductividad Eléctrica
- * Boro

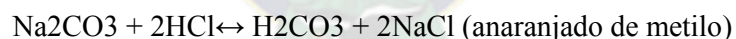
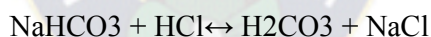
- * Cloruros
- * DBO-5
- * Nitratos
- * Nitritos

5.2.1. CARBONATOS Y BICARBONATOS

El análisis de mezclas de carbonatos y bicarbonatos requiere de dos titulaciones, ambas requerirán ácido sulfúrico como agente valorante pero con un indicador de viraje alcalino (como la fenolftaleína), y otra con un indicador de viraje ácido (como el anaranjado de metilo). En este caso el punto final de la primera valoración, aquella que utiliza fenolftaleína como indicador, nos dará el contenido de carbonatos presentes en la muestra, mientras que el punto final de la segunda, aquella que utiliza anaranjado de metilo como indicador, nos dará el contenido de bicarbonatos que estaban presentes desde un inicio en la muestra, más los que proviene de la neutralización de los carbonatos presentes en ella.



PH : 1,6 pH : 8,3



PROCEDIMIENTO

- ✓ Saber la concentración de ácido sulfúrico estandarizando una alícuota de la solución de H_2SO_4 0.1 N (esta operación se realizará como mínimo tres veces) con NaOH, esta última se habrá estandarizado previamente con ácido oxálico (como mínimo tres veces).
- ✓ A una muestra de agua de 50 ml. de alícuota, se añade unas gotas de indicador fenolftaleína y se titula con H_2SO_4 0.1 N hasta viraje del indicador.

- ✓ A continuación se añade a la solución unas gotas de anaranjado de metilo y se continúa la valoración hasta viraje del mismo. Estas operaciones se realizarán como tres veces.
- ✓ Se calcula el % de carbonatos y el de bicarbonatos.

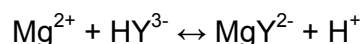
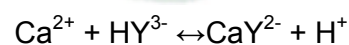
Interferencias

La muestra no debe presentar altos niveles de turbiedad que impidan apreciar el punto final de titulación. Si se presenta este problema se filtra la muestra a través del filtro.

5.2.2. DUREZA TOTAL (MÉTODO N° 2340)

La dureza es determinada por el método complejométrico basado en el uso del reactivo “sal sódica del ácido etilendiamintetraacético, EDTA”. No obstante, existen otros métodos, tales como la medición directa de iones calcio y magnesio mediante electrodos de “ión selectivo” o la medición de dichos elementos por espectrofotometría de absorción atómica. Éste último es particularmente útil para el análisis de rutina de grandes cantidades de muestras. La medición de dureza se realiza en dos etapas. En una primera etapa se mide el calcio a pH 12, utilizando indicador de murexida y en una segunda etapa se mide conjuntamente el calcio y el magnesio a pH 10, utilizando indicador de Negro de Eriocromo T “NET”. Las ecuaciones que rigen el proceso son:

Calcio y magnesio reaccionan con EDTA a un pH tamponado de 10 formando los siguientes complejos:



La estabilidad del complejo de calcio es mayor que la del magnesio.

Por otro lado el NET forma un complejo de color vino con el magnesio, mucho más estable que con el calcio.

Existen muchas maneras de expresar la dureza de un agua, pero una de las más utilizadas consiste en dar el contenido de calcio y magnesio como ppm de CaCO_3 .

Procedimiento

- ✓ Tomar 100 ml de la muestra a analizar. Añadir 5 ml de la solución tampón pH 10 y unas gotas de indicador NET. Valorar la solución con EDTA 0.02 N hasta viraje del
- ✓ indicador de rojo a azul.
- ✓ Calcular la dureza del agua analizada expresada en ppm de CaCO_3 .

Interferencias

Algunos iones metálicos interfieren causando puntos finales débiles o no diferenciados o produciendo un consumo excesivo de EDTA. Reducir esta interferencia agregando algunos inhibidores antes de la titulación.

5.2.3. ALCALINIDAD (MÉTODO N° 2320)

La alcalinidad de una muestra de agua es su capacidad de neutralizar ácidos. Esta es la suma de todas las bases titulables, se neutraliza hasta un valor de pH igual a 4.5. La alcalinidad es causada principalmente por los bicarbonatos, carbonatos e hidróxidos presentes en solución.

Procedimiento

- ✓ Preparar HSO_4 0,1 N
- ✓ Estandarizar el HSO_4 0,1 N.
- ✓ Medir el pH. Se debe tener una idea del valor del pH que vira la muestra.
- ✓ Adicionar 2 gotas del indicador verde bromocresol, el cual se prepara con 100 mg de verde de bromocresol en 100 ml de etanol.
- ✓ Titular hasta que cambie de un tono de verde a rozado rojizo.

Interferencias

La muestra no debe presentar altos niveles de turbiedad que impidan apreciar el punto final de titulación. Si se presenta este problema se filtra la muestra a través del filtro de fibra de vidrio.

5.2.4. MEDICION DEL pH



Primero calibrar el pH- metro con soluciones Buffer de 7, 4.2 y 10, para luego poder tener un pH exacto de las muestras.

Los electrodos húmedos deben estar almacenados en KCl.

Figura 5: Las muestras deben estar a temperatura ambiente.

Interferencias

El electrodo de vidrio está relativamente libre de interferencias debidas al color, el olor, la turbiedad coloidal, oxidantes, reductores o elevada salinidad, excepto para un error de sodio a $\text{pH} > 10$ se debe reducir este error utilizando electrodos especiales con bajo error de sodio.



Gráfico 6. Equipo de pH. Electrodo de platino

5.2.5. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN AGUAS

Calibrar el equipo con 3 soluciones de 12,78 mS/cm, 146,9 μ S/cm y de 1413 mS/cm a 25°C.

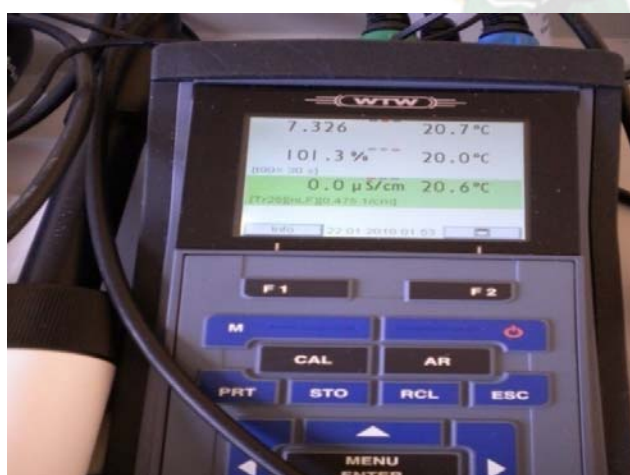
Interferencias

Los valores medidos de la conductividad eléctrica pueden ser afectados por la contaminación de la muestra dentro de la celda. La presencia de grandes cantidades de materia en suspensión, la grasa o el aceite pueden causar falla de los electrodos. Las interferencias causadas por tales efectos no son, en la rutina de operación, fáciles de reconocer. Pueden provocar un cambio en la constante de celda, pero esto sólo puede determinarse mediante la verificación con la disolución patrón de trabajo apropiada de cloruro de potasio.

Cuando se trata con agua con muy bajo contenido de iones la contribución de la conductividad eléctrica del agua de alta pureza puede ser significativa.

Para calcular la conductividad eléctrica de una solución no se realiza ningún cálculo, la medida es directa.

Excepto en las conversiones pues un mS/m = 10 μ S/cm = 1.000 Ohm x m.



Gráfica 7. Equipo de Conductividad Eléctrica

5.2.6. BORO

El método de la curcumina (B) es aplicable en el intervalo de 0,10 a 1,0 mg./l, mientras el del carmín (C) es adecuado para determinar concentraciones de boro de 1 a 10 mg/l. Las escalas de estos métodos se pueden ampliar por dilución o concentración de la muestra. El boro se puede determinar también por el método de plasma de acoplamiento inductivo.

MÉTODO DE CARMÍN

PRINCIPIO: En la presencia de boro, una solución de carmín o ácido carmínico en ácido sulfúrico concentrado vira desde un rojo brillante a un rojo azulado o azul, dependiendo de la concentración del boro presente.

INTERFERENCIA: Los iones encontrados fundamentan la no interferencia en agua y agua residuales.

CUANTIDAD MÍNIMA DETECTABLES: 2µg B.

PROCEDIMIENTO:

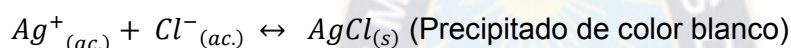
- ✓ Revelación del color: Prepárese una serie de soluciones de estándares de boro (100, 350, 500, 750, and 1000 µg) en 100 mL con agua destilada. Pipetear 2 mL de cada solución estándar entre un matraz pequeño o un tubo de ensayo de 30 mL.
- ✓ Trátase el blanco y los estándares de calibrado exactamente como en la muestra. Adicionar 2 gotas (0,1 mL) conc HCl, introducir cuidadosamente 10.0 mL conc. H₂SO₄, mezclar, y dejar que permanezca fresco y temperatura ambiente. Adicionar 10.0 mL del reactivo de Carmín, mezclar bien, y después de 45 a 60 min. medir la absorbancia a 585 nm. en una cubierta de 1 cm de mayor recorrido de luz, usando el blanco de referencia.
- ✓ Para evitar errores, asegúrese que no existan burbujas en la cubeta mientras se hacen las lecturas fotométricas. Las burbujas pueden aparecer como consecuencia de una mezcla incompleta de los reactivos. Dada la

tendencia a estropearse de reactivo de carmín, compruébese diariamente la curva de calibrado.

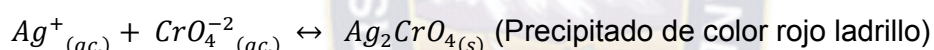
5.2.7. CLORUROS POR EL MÉTODO DE MOHR (STANDARD METHODS 4500-B)

Para analizar cloruros, en una solución neutra o ligeramente alcalino, se titula con nitrato de plata (AgNO_3), usando como indicador cromato de potasio (K_2CrO_4). El cloruro de plata AgCl , precipita cuantitativamente primero, al terminarse los cloruros, el AgNO_3 reacciona con el K_2CrO_4 formando un precipitado rojo ladrillo de Ag_2CrO_4 .

Reacción de titulación:



Reacción del punto final:



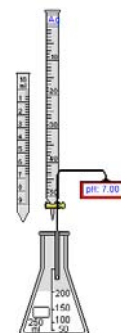
Interferencias

Las interferencias más comunes son: el color y el pH

El color debe ser eliminado por medio de un tratamiento de la muestra con carbón activado.

El pH se ajusta en el intervalo de 7.0 a 8.3.

Los iones bromuro, yoduro y cianuro se registran como concentraciones equivalentes de cloruro. Los iones sulfuro, tiosulfato y sulfito interfieren. Pero se pueden eliminar con un tratamiento de peróxido de hidrógeno. El orto fosfato en concentraciones mayores de 25 mg/L interfiere ya que precipita como fosfato de plata. El hierro con concentraciones arriba de 10 mg/L interfiere porque enmascara el punto final de la valoración.



5.2.8. DBO-5 METODO DE WINKLER (STANDARD METHODS 5210-B)

Se llena una botella con un litro de agua y se deja conectado a un envase con agua lleno de agua recolectado del río por dos horas como inocuo, para que el agua donde se preparará la dilución se oxigene. Los dos conectados a una bomba para que sea más rápida la reacción. Luego de las dos horas se desconecta los envases de la bomba y se comienza a preparar el agua de dilución. El agua de dilución es el agua destilada con la adición de: 1ml de las soluciones de: Sulfato de magnesio, cloruro de calcio, cloruro férrico y tampón de fosfato.

Para comenzar las lecturas de oxígeno disuelto inicial y su temperatura, se debe tener un blanco, el cual es solamente el agua de dilución, y para las muestras, se coloca 100 ml de muestra si es agua cristalina si es algo turbia 50 ml y si es un lixiviado se coloca 10 ml de muestra y se llena los Winklers con agua de dilución.

Medir oxígeno disuelto inicial, temperatura final, para luego llenar completamente los Winkler taparlos y llevarlos a incubar por 5 días. Paso los 5 días se mide el oxígeno disuelto final y la temperatura final.

Interferencias

- ✓ El pH ácido o alcalino; Cloro residual; **Nitritos** es la interferencia más común en las muestras de DBO5 incubadas.
- ✓ Sustancias inorgánicas y orgánicas reductoras
- ✓ La presencia de burbujas durante el periodo de incubación alterna de determinación de la DBO.

5.2.9. ANÁLISIS DE NITRATOS POR EL MÉTODO ESPECTROFOTOMÉTRICO ULTRAVIOLETA SELECTIVO

La técnica solamente sirve para muestras con bajo contenido en materia orgánica, es decir aguas naturales incontaminadas y suministro de agua potable. La medida de absorbancia UV a 220 nm hace posible la determinación rápida de NO_3^- . Dado que la materia orgánica disuelta puede absorber también a 220 y NO_3^- no lo hace a

275 nm, se puede utilizar una segunda medida a 275 nm para corregir el valor de NO_3^- . Esta corrección empírica dependerá de la naturaleza y concentración de la materia orgánica y puede variar de unas aguas a otras.

- Se requiere un espectrofotómetro para uso a 220nm y 275nm, con un recorrido mínimo de luz de 1 cm.
- Se requiere una agua exenta de nitratos. Aguas Redestilada y destilada, desionizada de la máxima pureza para preparar todas las soluciones y diluciones.
- Sobre 50mL de muestra transparente, filtrada si es necesario, añádase 1mL de solución de HCl y mézclese bien.
- Prepárense estándares de calibrado de NO_3^- en el rango de 0 a 7 mg NO_3^- —N/L por dilución a 50mL de los siguientes volúmenes de la solución intermedia de nitratos: 0, 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 10,0, 35,0mL.
- Léase la absorbancia frente a agua redestilada, ajustada la absorbancia a cero. Utilícese la longitud de onda 220nm para obtener la lectura NO_3^- y 275nm para determinar la interferencia debida a la materia orgánica.

Interferencias

Interfieren la materia orgánica disuelta, los surfactantes NO_2 y Cr_6 . Pueden interferir varios iones inorgánicos, que normalmente no se encuentran en el agua natural, como clorito y clorato. Las sustancias inorgánicas se pueden compensar con un análisis independiente de sus concentraciones y la preparación de la curva de correcciones individuales.

5.2.10. NITRITOS

Método N° 4500- NO_2^-

Los nitritos son determinados a través de la formación de un colorante azo púrpura rojizo producido a un pH entre 2,0 y 2,5 por copulación de la sulfanilamina diatizada

con N-(1-naftil)-etilendiamina diclorhidrato (NED diclorhidrato). El rango aplicable del método de mediciones espectrofotométricas es de 10 a 1000 $\mu\text{gNO}_2^-/\text{l}$.

INTERFERENCIAS: Incompatibilidades químicas hacen improbable que el NO_2^- , el cloro libre y el tricloruro de nitrógeno puedan coexistir. El NCl_3 imparte un falso color rojo cuando el reactivo colorante es agregado. Los siguientes iones interferentes debido a su precipitación bajo las condiciones del ensayo y deben estar ausentes: Sb^{+3} , Au^{+3} , Bi^{+3} , Fe^{+3} , Pb^{+2} , Hg^{+2} , Ag^+ .

Para el almacenamiento de la muestra, nunca usar ácido para preservar muestras que van a ser usadas para determinar NO_2^- . Efectuar la determinación rápidamente sobre muestra fresca para prevenir la conservación bacteriana de NO_2^- a NO_3^- o a NH_3 . Para preservación por corto tiempo, por 1 a 2 días, congelar a -20°C o almacenar a 4°C .

5.3. ANÁLISIS DE SUELOS Y FERTILIZANTES

- * pH en suelos
- * Humedad
- * Humedad en fertilizantes
- * Conductividad Eléctrica en suelos
- * Materia Orgánica en suelo y Fertilizantes
- * Fósforo Asimilable
- * Nitrógeno Total por el método de Kjeldahl
- * Determinación de la capacidad de intercambio catiónico CIC y bases intercambiables empleando acetato de amonio.
- * Determinación de la acidez y el aluminio intercambiables.

5.3.1. ANÁLISIS DE pH EN SUELOS

El método potenciométrico o electroquímico para medir pH de un suelo es el más utilizado. Con este método se mide el potencial de un electrodo sensitivo a los iones H^+ (electrodo de vidrio) presentes en una solución problema; se usa como referencia un electrodo cuya solución problema no se modifica cuando cambia la concentración de los iones por medir, que es generalmente es el calomel saturado con cloruro de potasio, el cual sirve como puente salino el cual permite el paso de los milivolts generados hacia el circuito de medición. El electrodo, a través de sus

paredes, desarrolla un potencial eléctrico. En la práctica se utilizan soluciones amortiguadoras, de pH conocido, para calibrar el instrumento y luego comparar, ya sea el potencial eléctrico o el pH directamente de la solución por evaluar.

Procedimiento

- Pesar 20 g de suelo y colocarlo en un vaso de precipitado de 150 ml.
- Agregar 100 ml de agua destilada.
- Agitar y dejar reposar 10 minutos.
- Ajustar el potenciómetro con las soluciones amortiguadoras.
- Pasados los 10 minutos, medir el pH con el potenciómetro.

Interferencias

Debido a que el pH del suelo es medido en una matriz acuosa como agua o una solución de sales diluidas, es dependiente del grado de dilución (relación suelo-dilución). Cuando se mide en agua es importante controlar el agua adicionada, ya que un aumento causará un incremento en pH; por ello es necesario mantener la relación constante y tan baja como sea posible. Sin embargo, la solución sobrenadante puede no ser suficiente para sumergir el electrodo apropiadamente, sin causar mucho estrés cuando se inserta dentro del suelo. Los suelos con alta cantidad de materia orgánica tienden a formar una gruesa pasta seca, por lo que una relación menor de muestra en agua puede ser aceptable (1:5 o 1:10) (Karma A, 1993). En suelos contaminados con hidrocarburos la interferencia va a depender de la concentración y tipo de hidrocarburo, se puede producir desde una simple iridiscencia sin afectar la determinación, hasta un impedimento de la determinación por la alta concentración y viscosidad del contaminante.

5.3.2. HUMEDAD

El método utilizado para esta medición es el gravimétrico, para determinar únicamente la cantidad de agua de los suelos.

La humedad del suelo se calcula por la diferencia de peso entre una misma muestra húmeda, y después de haberse secado en la estufa hasta obtener un peso constante.

Procedimiento

- Pesar 1 g de muestra sobre un papel o charola de aluminio a peso constante.
- Colocar la muestra dentro de la estufa a 80°C de 12 a 24 horas.
- Sacar la muestra de la estufa y colocarla dentro de un desecador para que se enfríe.
- Pesar la muestra
- Calcular los porcentajes de humedad en el suelo por la diferencia de pesos.

5.3.3. CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA EN SUELOS

- Calibrar el conductímetro con 3 soluciones de 12,78 mS/cm, 146,9 μ S/cm y de 1413 mS/cm a 25°C.
- Para realizar la medida de conductividad en suelos, generalmente se tiene una relación de 1:5 muestra- agua.
- Se coloca 20 gramos de muestra y 100 ml de de agua.
- Se deja agitando por 3 horas, se hace reposar por un día y luego se realiza las lecturas.

Interferencias

Las mediciones de las conductividades eléctricas pueden ser afectadas por la contaminación de la muestra dentro de la celda. Como ser grandes cantidades de material en suspensión, grasa o aceites pueden causar falla de los electrodos. Efectos que no pueden ser reconocidos fácilmente. Pero pueden provocar un cambio en la constante de celda, pero esto sólo puede

determinarse mediante la verificación con la disolución patrón de trabajo apropiada de cloruro de potasio.

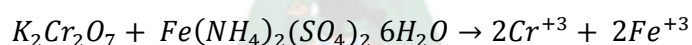
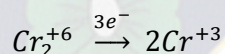
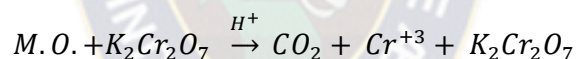
Otra interferencia puede resultar por la adherencia de burbujas de aire en los electrodos al momento de calentar la muestra a 25 °C.

La temperatura también afecta la conductividad y varía alrededor de 2% por cada grado Celsius. Para esta determinación no se permite la preservación química de las muestras.

5.3.4. MATERIA ORGANICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES

Consiste en un método volumétrico de óxido-reducción por retroceso, en el que se oxida la materia orgánica del suelo mediante un oxidante en exceso (dicromato potásico) y posteriormente se valora la cantidad de dicromato reducido mediante sal de Mohr.

Las reacciones que se producen son las siguientes:



METODO:

- Pesamos 0.5gr de suelo (0,1gr. De fertilizante) tamizada.
- Realizamos otra muestra en un matraz a la que llamaremos BLANCO.
- Se introduce la muestra pesada en el matraz, y se agregan 5ml de sol. de dicromato.
- Agitar suavemente hasta que todo el suelo se haya empapado en esta solución.

- Agregar 10ml de H_2SO_4 , agitando suavemente durante 30 segundos, dejar reposar durante 30min.
- Agregar 200ml de agua destilada, dejar enfriar hasta temperatura ambiente.
- Agregar 10ml de H_3PO_4 , seguidos por 1mL de la solución de difenilamina, nuevamente se deja enfriar.
- Valorar mediante sol. de sal de Mohr 0,5N.
- El viraje se produce de violeta-azulado a verde.
- Calcular un factor de corrección de la normalidad de la sal de Mohr pesando 0,08 g de dicromato potásico, disolviendo en agua, acidificando con unas gotas de ácido sulfúrico, utilizando Fenil-antranílico como indicador y valorando con Sal de Mohr.

5.3.5. NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO KJELDAHL EN SUELOS Y FERTILIZANTES

Transformar el nitrógeno orgánico en sulfato amónico por ebullición con ácido sulfúrico concentrado y catalizador de selenio. Separar por destilación añadiendo hidróxido de sodio concentrado y valorar con ácido clorhídrico 0.02 N.

DIGESTIÓN.

- Poner 5 g. de suelo en un matraz Kjeldahl de 250mL. Arrastrar la muestra con un poco de agua destilada.
- Añadir 20 mL. de H_2SO_4 , añadir 700mg. De catalizador Kjeldahl y unas bolitas de vidrio (para evitar que la ebullición sea violenta), para proceder al ataque de la muestra.
- Calcular hasta que la disolución quede blanca, el nitrógeno se transforma en sulfato amónico.

DESTILACIÓN

- Enfriar la disolución y añadir 35 mL. de agua destilada, y unas gotas de fenolftaleína.

- Agregar solución concentrada de NaOH hasta que el contenido del matraz tome color rosa persistente, es decir, hasta que se neutralice, con cuidado de que no haya pérdidas de amonio por evaporación.
- Destilar, recogiendo los gases desprendidos, sobre un balón de Kjeldahl erlenmeyer de 100mL. que contenga 10 mL. de 0.02 N y 2 gotas del indicador Shiro – tashiro, hasta obtener unos 300 mL. de disolución.
- Valorar por retroceso la disolución obtenida, con NaOH 0.02 N exactamente valorada, hasta viraje del indicador del violeta a verde, anotando los mL. gastados (V).

DIFICULTADES QUÍMICAS Y PRÁCTICAS

Los que constituyen fuentes de error en este método son:

- ✓ La pérdida de nitrógeno durante la digestión prolongada por mineralización de la materia orgánica.
- ✓ La destilación incompleta de la muestra.
- ✓ Espumosis excesiva al elevar la temperatura.
- ✓ Las proporciones excesivas de sulfato de sodio que se añaden al ácido (para elevar el punto de ebullición) pueden resultar en una descomposición por calor y la consecuente pérdida de amoníaco. Generalmente se recomienda digestión de 370 – 410°C.
- ✓ Consideraciones ambientales respecto a descargas de humos y contaminación de aguas con catalizadores metálicos.
- ✓

5.3.6. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIONICO Y BASES INTERCAMBIABLES EMPLEANDO ACETATO DE AMONIO.

El método para la determinación consiste en la saturación de la superficie de intercambio con un catión índice, el ión amonio; lavado del exceso de saturante con

alcohol; desplazamiento del catión índice con potasio y determinación del amonio mediante destilación. El amonio se emplea como catión índice debido a su fácil determinación, poca presencia en los suelos y porque no precipita al entrar en contacto con el suelo. La concentración normal que se usa asegura una completa saturación de la superficie de intercambio, y como está amortiguada a pH 7.0, se logra mantener un cierto valor de pH. El lavado con alcohol pretende desplazar el exceso de saturante y minimizar la pérdida del amonio adsorbido.

Procedimiento

- Pesar 5 g de suelo secado al aire y tamizado por malla de abertura de 2 mm y transferirlo a un tubo de centrífuga de 50 ml. Agregar 33 ml de solución de acetato de amonio. Tapar y agitar en posición horizontal durante 10 minutos. Luego, centrifugar hasta que el líquido sobrenadante esté claro. Esto se logra fácilmente centrifugando a 2 500 rpm. Decantar el líquido en un matraz de 100 ml y repetir la extracción otras dos veces; aforar con acetato de amonio y guardarlo para la posterior determinación de las bases intercambiables (*solución A*).
- Agregar 30 ml de la solución de cloruro de amonio 1 N; agitar durante 10 minutos y luego centrifugar hasta que el líquido sobrenadante esté claro y desecharlo. Adicionar 30 ml de la solución de cloruro de amonio 0.25 N, agitar durante 10 minutos, centrifugar y desechar el sobrenadante. Lavar la muestra con porciones de alcohol de 30 ml agitando durante 10 minutos, centrifugar y eliminar el sobrenadante cada vez. El lavado termina cuando la prueba de cloruros en el decantado es negativa.
- Prueba de cloruros. Pipetear 10 ml del sobrenadante alcohólico en un tubo de ensayo y agregar 4 o 5 gotas de nitrato de plata, si se observa un ligero precipitado blanco, la reacción es positiva y se debe continuar el lavado hasta que la prueba de cloruros sea negativa.
- Reemplazar el amonio adsorbido con tres porciones de 33 ml de cloruro de sodio al 10%, agitando durante 10 minutos y centrifugando cada vez. Decantar cada reemplazo en un matraz volumétrico de 100 ml y completar

al volumen. Determinar el amonio a partir de una alícuota de 10 ml, la cual se transfiere a un matraz Kjeldahl de 300 ml, se le agregan aproximadamente 8 ml de NaOH al 40% y se conecta al aparato de destilación microkjeldahl. Recoger el producto de la destilación en un matraz Erlenmeyer que contenga 10 ml de mezcla de indicador y ácido bórico. Determinar por titulación con HCl 0.01N.

Determinación de Ca y Mg intercambiables

- Pipetear 0.5 ml de la solución A en un tubo de ensayo.
- Añadir 9.5 ml de la solución diluida de lantano y mezclar.
- Medir la concentración de Ca y Mg en las series estándar, el blanco y la muestra por espectrofotometría de absorción atómica a una longitud de onda de 422.7 y 285.2 nm, respectivamente, usando una flama de aire-acetileno.

Determinación de Na y K intercambiables

- Pipetear 1.0 ml de la solución A en un tubo de ensayo.
- Añadir 1.0 ml de la solución de cloruro de cesio acidificada.
- Añadir 8 ml de agua y mezclar.
- Medir la concentración de Na y K en las muestras, el blanco y las series estándar por espectrofotometría de emisión de flama "flamometría".
-

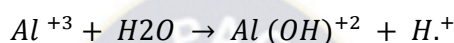
5.3.7. DETERMINACIÓN DE LA ACIDEZ Y EL ALUMINIO INTERCAMBIABLES POR EL PROCEDIMIENTO DE CLORURO DE POTASIO.

Cuando un suelo se satura con H^+ actúa como un ácido débil. Mientras mayor sea el H^+ retenido por el complejo de intercambio, mayor será la acidez del suelo. El aluminio (Al) también actúa como un agente acidificante y activa el H^+ .

La metodología para la determinación de la acidez intercambiable por el método de Barnhisel y Bertsch que utiliza cloruro de potasio. Además de las bases (Ca, Mg,

Na y K) también hay una cantidad de acidez que puede ser desplazada del complejo intercambiable del suelo. La cantidad de acidez está en función del pH y de la capacidad de intercambio catiónico del suelo. En la mayoría de los suelos la acidez está compuesta por el H^+ , el Al^{3+} y los ácidos orgánicos.

La principal fuente de H^+ en la mayoría de los suelos de pH menor que 5.5 es la reacción de Al con el agua, como se demuestra en la siguiente ecuación:



Esta reacción libera H^+ (acidifica) y a su vez incrementa la cantidad de Al^{3+} listo para reaccionar nuevamente.

A medida que los iones básicos como Ca^{+2} , Mg^{+2} y K^+ son removidos por la absorción de las plantas o se pierden por lixiviación, pueden ser reemplazados por Al^{3+} . Este proceso incrementa la actividad de H^+ y por lo tanto reduce el pH del suelo en forma constante.

Procedimiento

- Pesar 5 g de suelo en un tubo de polietileno.
- Adicionar 50 ml de la solución de KCl 1 M.
- Tapar el tubo y agitar mecánicamente durante 30 minutos.
- Destapar los tubos y centrifugar durante 10 minutos a 2 500 rpm.
- Filtrar el sobrenadante a través de papel Whatman número 42 o su equivalente, recoger el filtrado en un vaso de precipitado de 100 ml.
- Tomar una alícuota de 40 ml con una pipeta volumétrica, y transvasarla en un matraz Erlenmeyer de 125 ml.
- Agregar cinco gotas de fenolftaleína a 0.5% y titular con hidróxido de sodio 0.1 M valorado, hasta un punto final de rosa permanente.
- Titular un blanco (igual volumen que la muestra, de cloruro de potasio 1 M) de la misma forma.

- Después de registrar el gasto de NaOH, agregar 2 ml de fluoruro de potasio 1 M a la misma solución problema y titular con HCl 0.1 M valorado, hasta la desaparición del color rosa.
- Después de 30 minutos agregar HCl 0.1 M valorado adicional, hasta
- un punto final claro.

5.4. ANÁLISIS DE COMPUESTOS ACTIVOS EN FORMULADOS DE PLAGUICIDAS Y COADYUVANTES

Construir una curva de calibración de 0 a 25 ppm. de un estándar de plaguicida que quiere ser determinado. Tener un estándar madre de 500ppm. Del estándar y con eso construir la curva de calibración.

Deben ser 6 estándares para que se muestre la curva lineal representativa.

Prepara una muestra de plaguicida o coadyuvantes 0,005g aforado en un matraz de 10 mL. prepara una dilución de 0,5ml. a 10 ml. medir la lectura por el equipo de UV-visible.

Los estándares de referencia deben ser almacenados en local separado del laboratorio de preparación y análisis de muestras.

Todo material de vidrio debe estar perfectamente limpio y enjuagado cuidadosamente y a continuación enjuagado con el solvente a utilizar, o en su defecto, con acetonitrilo.

Utilizar el material de vidrio exclusivamente para el análisis de residuos.

Utilizar reactivos y solventes de alta pureza.

Utilizar agua re destilada.

Destinar una sala exclusiva para instrumental.

Evitar pérdidas

La recuperación de plaguicidas de las muestras enriquecidas es utilizada generalmente como una unidad de la eficiencia del método: deberá encontrarse entre 70-120%.

Las muestras deben ser almacenadas a -20°C

Análisis de Plaguicidas en formulados

- Carbaryl, diuron, clorpirifos, atrazina, simazina, metomil, propanil, carbofuran, linuron, carbendazim, matamidofos, etc.

5.5. ANÁLISIS DE SEDIMENTOS POR LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN MODO DE ENERGÍA DISPERSIVA

- ✓ **Preparación de la muestra para el análisis por la técnica de fluorescencia de rayos X (FRX)**

Se utilizó un tamiz de 200 mesh, para todas las muestras, seguidamente se guardaron en frascos de plástico una cantidad considerable (de 200 gramos aproximadamente).

Con las muestras ya tamizadas, listas en los frascos debidamente etiquetados, procedimos a preparar las muestras, pesando 2 gramos por cada muestra, para empastillarlos usando una prensa hidráulica, aplicando 10 toneladas, seguidamente se analizó por fluorescencia de rayos X en energía dispersiva con fuente de Molibdeno.

Se utilizó tres muestras de referencia de patrones de suelos (NITS) como soluciones control para la cuantificación utilizando el software de QAXIL.

La técnica de FRX es necesaria para evaluar la presencia de elementos químicos de interés como es el Pb, Zn, Cu, etc. para nuestro caso.

6. TRATAMIENTO DE DATOS

6.1. ANÁLISIS DE AGUAS

6.1.1. CARBONATOS Y BICARBONATOS: MUESTRAS DE AGUAS

DETERMINACIÓN DE [HCO ₃ ⁻] Y [CO ₃ ²⁻] EN AGUAS						
Código de muestra	Volumen de muestra	Vol. Gastado de H ₂ SO ₄ ml.	[HCO ₃ ⁻] mg/L	Volumen de muestra	Vol. Gastado de H ₂ SO ₄ ml.	[CO ₃ ²⁻] mg/L
BLANCO	50,0 ml.	-	-	50,0 ml.	0.2	45.63
VISCACHANI	5,0 ml.	-	-	5,0 ml.	7.1	1472.54
H-31	50 ml.	-	-	50 ml.	0.90	18.67
H-33	50 ml.	-	-	50 ml.	1.10	22.81
H-36	50 ml.	-	-	50 ml.	1.65	34.22

**TABLA DE RESULTADOS
INFORME 1**

(-) significa que el pH era ácido o neutro, no se produjo ningún cambio de color, es por eso que no hay presencia de bicarbonatos.

6.1.2. DUREZA TOTAL

DETERMINACIÓN DE DUREZA TOTAL EN AGUAS				
MUESTRA	Código de muestra	Vol. De muestra ml.	Vol. gastado de EDTA ml.	ppm. De CaCO ₃
FERTILIZANTE	BLANCO	20		
	N-68	20	1,90	
AGUA	D-16	50	7.00	140.13
	P-11	50	1.80	36.03

**TABLA DE RESULTADOS
INFORME 2**

6.1.3. ALCALINIDAD

Titular hasta el pH del punto final. Emplear la fórmula siguiente:

$$\text{ALCALINIDAD} \left(\text{mg de } \frac{\text{CaCO}_3}{\text{L}} \right) = \frac{A \times N \times 50000}{V_m}$$

Donde:

A = gasto expresado en mL, de solución estándar de ácido usado en la titulación.

B = Normalidad de la solución estándar de ácido usada en la titulación.

V_m = Volumen de muestra en mL.

Ejemplo:

DETERMINACIÓN DE ALCALINIDAD EN AGUAS					
Código de muestra	Vol. De muestra	Normalidad H ₂ SO ₄	pH inicial	Volumen gastado	Alcalinidad Total
BLANCO	100	0,01	7.2	50	0.01
H-31			8.6	50	3.00
H-33			9.9	50	4.57
H-35			9.0	50	4.23

**TABLA DE RESULTADOS
INFORME 3**

6.1.4. MEDICION DE pH Y CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA: Para calcular el pH de una solución no se realiza ningún cálculo, la medida es directa.

La medición de la conductividad eléctrica está expresado en las unidades de μS/cm, mS/cm.

DETERMINACIÓN DE pH y C.E. EN AGUAS				
Código de muestra	Vol. De muestra ml.	TEMPERATURA	pH	Conductividad eléctrica μS/cm.
P-13	100	20.1	6.16	63.4
P-14	100	20.1	6.46	32.7

**TABLA DE RESULTADOS
INFORME 4**

6.1.5. CLORUROS

Para poder calcular la concentración de cloruros, expresada en mg/L, en la muestra mediante la siguiente fórmula:

$$Cl \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{(A - B) \times N \times 35450}{mL \text{ de muestra}}$$

Donde:

A = ml de la solución titulante gastados en la titulación de la muestra

B = ml de la solución titulante gastados en la titulación del blanco

N = Normalidad de la solución titulante de AgNO₃

DETERMINACIÓN DE CLORUROS EN AGUAS			
Código de muestra	Vol. De muestra mL.	Vol. AgNO ₃ 0.0194N mL.	mg Cl/L
BLANCO	10	0,01	
VISCACHANI	10	1.20	59.56
B-54	250	1.15	2.28
B-54D	250	1.30	2.58
C-3	200	0.95	2.19
C-3D	200	1.05	2.42

TABLA DE RESULTADOS
INFORME 5

6.1.6. DBO-5

Para cada botella ensayada que cumpla el criterio de un consumo mínimo de 2mg/L y un Oxígeno Disuelto residual mínimo de 1 mg/L, calcular la DBO5 como sigue:

$$DBO5 \left(\frac{mg}{L} \right) = \frac{D1 - D2}{P}$$

Donde:

D1 = El contenido de OD de la muestra diluida inmediatamente después de su preparación expresado en mg/L.

D2 = El contenido de OD de la muestra diluida después de 5 días de incubación a 20 ± 1 °C.

P = Fracción decimal volumétrica de la muestra utilizada.

6.1.7. BORO

BORO			
concentración		Abs.	mg/l B
Std-1	10	0	0
Std-2	10	1	0.1
Std-3	10	2	0.2
Std-4	10	3	0.3
Std-5	10	4	0.4
Std-6	10	5	0.5
Std-7	10	10	0.6
BL	-0.061	-	-
A-13	0.194	0.194	0.194
ARCAL	7.675	7.675	7.675

TABLA DE RESULTADOS
INFORME 7

6.1.8. NITRATOS EN AGUAS

DETERMINACIÓN DE NITRATOS EN AGUAS							
Código de muestra	Volumen de muestra	Aforo ml.	Alícuota	Aforo	Conc.	Absorb.	
						220	275
STD-1			0	50	0.0	0.0001	0.0000
STD-2			0.1	50	0.5	0.1405	0.0020
STD-3			0.2	50	1.0	0.2615	0.0020
STD-4			0.3	50	1.5	0.3756	0.0010
STD-5			0.4	50	2.0	0.5000	0.0000
STD-6			0.5	50	2.5	0.6199	0.0020
BLANCO				50		0.0000	0.0000
A-1			1.5	50		0.5010	0.0070
A-1			1.5	50		0.5070	0.0020

TABLA DE RESULTADOS

INFORME 8

6.1.9. NITRITOS

DETERMINACIÓN DE NITRITOS EN AGUAS					
Código de muestra	Vol. De muestra ml.	Aforo ml.	ALÍCUOTA ml.	AFORO ml.	Concentración ppm. (507nm)
BLANCO	10	10			0.000
Q-1	10	10			0.012
Q-2	10	10			0.014
Q-8	10	10	1	10	0.192
TABLA DE RESULTADOS INFORME 9					

6.2. ANÁLISIS DE SUELOS

6.2.1. ANÁLISIS DE pH EN SUELOS

Para calcular el pH de una solución no se realiza ningún cálculo, la medida es directa.

La medición de la conductividad eléctrica está expresado en las unidades de $\mu\text{S/cm}$, mS/cm .

DETERMINACIÓN DE pH y C.E. EN SUELOS					
Código de muestra	Masa de muestra g.	Volumen ml.	Reposo	Temperatura	Conductividad Eléctrica mS
P-16	20 g.	100 ml.	24 h.	20, 7	1672
P-17	20 g.	100 ml.	24 h.	21.4	0.908
P-18	20 g.	100 ml.	24 h.	21.1	1596
P-19	20 g.	100 ml.	24 h.	21.1	3.04
TABLA DE RESULTADOS INFORME 10					

6.2.2. HUMEDAD

% Humedad del suelo = $(\text{Peso inicial} - \text{Peso final}) / \text{Peso inicial} * 100$

6.2.3. MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS Y FERTILIZANTES

Siendo:

C = carbono determinado por el método.

Vo = volumen sal de Mohr gastado en valorar la muestra problema.

F = factor de corrección de la normalidad de la sal de Mohr.

P = peso de muestra de suelo utilizado.

de sal de Mohr gastado en valorar la muestra cero.

V = volumen de

$$\%C = ((V_o - V) * 0.003 * F * 100) / P$$

$$\%CO = \%C * 1,17; \%MO = \%CO * 1,724$$

DETERMINACIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN SUELOS				
Código de muestra	Masa de muestra g.	Volumen adicionado de K ₂ CrO ₇	Volumen de la sal de Mohr	M.O.
BLANCO	.	5 ml.	10.5	0.0%
E-9	0.04 g.	5 ml.	6.35	12%
E-9R	0.04 g.	5 ml.	6.50	17%
M-49	0,54 g.	5 ml.	8.9	19%
M-51	0,54 g.	5 ml.	7.95	30%

TABLA DE RESULTADOS
INFORME 11

6.2.4. NITRÓGENO TOTAL POR EL MÉTODO KJELDAHL EN SUELOS Y FERTILIZANTES

Calcular la concentración de nitrógeno, sustituyendo en la siguiente fórmula:

$$\text{Nitrógeno (\%)} = \frac{(T - B) \times N \times 1.4}{S}$$

Donde:

T = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en la muestra.

B = ml de ácido sulfúrico valorado gastados en el blanco.

N = normalidad exacta del ácido sulfúrico.

S = peso de la muestra de suelo.

6.2.5. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE INTERCAMBIO CATIÓNICO

La capacidad de intercambio catiónico expresado en cmol (+) kg⁻¹ de suelo (CIC) se calculará de la forma siguiente:

$$CIC = (F) * (V) * (N).$$

En donde:

V = volumen (ml) de HCl empleado al titular lo destilado en la solución borada.

N = normalidad del HCl; y

$$F = \frac{100}{\text{Alícuota}} \times \frac{100}{\text{Peso del suelo}}$$

Si la alícuota = 10 ml y peso de suelo = 5 g, entonces F = 200.

6.2.6. MAGNESIO EN SUELOS

DETERMINACIÓN DE MAGNESIO EN SUELOS						
Código de muestra	Volumen de muestra	Aforo ml.	Alícuota	Aforo	Absorbancia	Concentración
STD-1					0.081	0.2
STD-2					0.165	0.4
STD-3					0.243	0.6
STD-4					0.316	0.8
STD-5					0.396	1.0
STD-6					0.465	1.2
Bk					0.015	0.04
MRC	1.5	20	0.2	6.2	0.262	0.66
QC-MIN	3	21	1	1	0.272	0.69
M-65	4.23	50	0.1	6.1	1.011	2.56
N-58	4.80	50	0.1	6.1	1.447	3.67

TABLA DE RESULTADOS
INFORME 12

6.2.7. POTASIO EN SUELOS y AGUAS

DETERMINACIÓN DE POTASIO EN SUELOS							
MUESTRA	Código de muestra	Volumen de muestra	Aforo ml.	Alícuota	Aforo	Absorb.	Conc.
						220	
	STD-1					0.0	0.0
	STD-2					2.1	2.0
	STD-3					3.9	4.0
	STD-4					5.9	6.0
	STD-5					7.9	8.0
	STD-6					9.9	10.0
AGUA	Bk					0.1	0.10
AGUA	Viscachani					4.1	4.06
AGUA	CK-2	10				6.7	6.63
AGUA	CK-3	10		1	20	4.4	4.35
AGUA	CK-4	10		1	20	2.7	2.67
SUELOS	MRC	1.51	20			7.6	7.52
SUELOS	G-52	1.51	20			8.7	8.61
SUELOS	G-54	1.50	20			3.3	3.26
INFORME 13							

6.3. ANÁLISIS DE COMPUESTOS ACTIVOS EN FORMULADOS DE PLAGUICIDAS Y COADYUVANTES

AMETRINA

Concen	Absorb	Blanco	VALOR MEDID O			VALOR TEÓRIC O		
0	0	J-4	42.19	% p/p	1.15	48.519	% p/v	
5	0.837	J-4R	40.87	% p/p	1.15	46.999	% p/v	
7.5	1.241	TABLA DE RESULTADOS						
10	1.6045	INFORME 14						

6.4. MEDICIÓN DE SEDIMENTOS EN FLUORESCENCIA DE RAYOS X DE REFLEXIÓN TOTAL

Se realizó una medición cualitativa

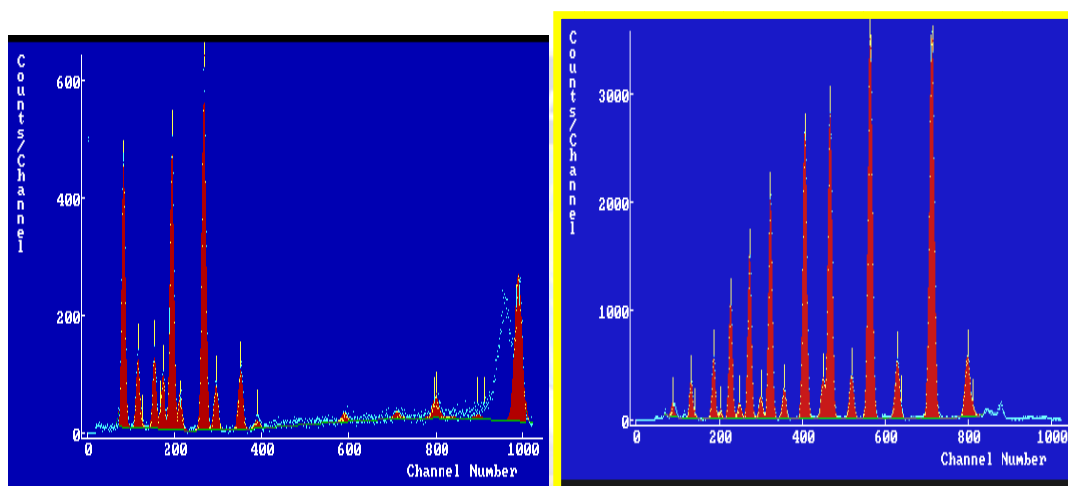


Figura 8. Espectros utilizando el software de QAXS. En el lado izquierdo la corrida de una muestra de sedimento. En la derecha, la corrida de una muestra patrón. Para curva de calibración.

CAPÍTULO IV

7. CARACTERÍSTICAS DEL ÁREA DE TRABAJO

7.1. ESTRUCTURA ORGANIZACIONAL DEL INSTITUTO BOLIVIANO DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA NUCLEAR

El CIAN está compuesto por dos Unidades:

1. Unidad de Análisis y Calidad Ambiental UACA
2. Unidad de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares UIAN

7.2. UNIDAD DE ANÁLISIS Y CALIDAD AMBIENTAL “U. A. C. A.”

La Unidad de Análisis y Calidad Ambiental “UACA” es una de las unidades actuales dependientes del Centro de Investigaciones y Aplicaciones Nucleares – CIAN del Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear. Posee laboratorios reconocidos como competentes por el Organismo Internacional de Energía Atómica “OIEA”.

Posee un personal con mucha experiencia y altamente capacitado. Cuenta con una infraestructura adecuada y un equipamiento renovado y moderno.

7.3. MISIÓN

Promover, desarrollar, coordinar y participar la utilización de las Técnicas Analíticas Nucleares en la protección y prevención de los problemas medio ambientales con Instituciones Nacionales y/o Internacionales afines.

7.4. OBJETIVOS

- Prestar servicios de análisis ambientales a instituciones privadas y gubernamentales, dando cumplimiento a la Ley 1333 de Medio Ambiente y sus reglamentos utilizando las Técnicas Analíticas Nucleares.

- Aportar con su tecnología, procesos y productos a cualquier proyecto de desarrollo que contribuya al bienestar general de la población boliviana.

7.5. PERSONAL

Posee un personal con mucha experiencia y altamente capacitado. Cuenta con una infraestructura adecuada y un equipamiento renovado y moderno.

- * Ing. Luis E. Romero Bolaños
- * Ing. Jorge Chungara Castro
- * Lic. Isaac Luna Lauracia
- * Téc. Wilfredo Tarquino Palacios
- * Téc. Alex Chiara
- * Lic. Samuel Fernández Alcazar
- * Elec. Eusebio Primitivo Mita Peralta

7.6. LOCALIZACIÓN

El Instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear – IBTEN, institución dependiente del Ministerio de Educación. Se encuentra por la localidad de Viacha, Prov. Ingavi, Dpto. La Paz, aproximadamente a 3 Km. de la plaza principal de Viacha en la comunidad Surusaya, prolongación de la Av. Bolívar., Altitud: 3869 msnm, Temperatura Media: 7.1 °C, Humedad Relativa Media 57.8%.

7.7. EQUIPOS E INSTRUMENTACIÓN

- Volumetría, gravimétrica, complexometría, potenciometría, colorimetría, fotometría.
- Cromatografía líquida (HPLC) y gaseosa (GC).
- Digestión de muestras por Horno de microondas.
- Espectrometría de absorción molecular visible y ultravioleta
- Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

- Absorción electro térmica (GFAAS)
- Generación de Hidruros (HGAAS)
- Generación de vapor frío (CVAAS)
- Fluorescencia de Rayos X – Reflexión total (TRXRF)
- Fluorescencia de Rayos X – Energía de dispersión (EDXRF)
- Espectroscopia Nuclear Gamma (EN)

7.8. ACTIVIDADES

SERVICIOS DE ANÁLISIS

- Análisis:
 - Físico Químico de Suelos, Aguas y Sedimentos
 - Químico de Fluidos Biológicos (Sangre, Orina)
 - Físico Químico de Tejidos Vegetales (Plantas, vegetales, Frutos)
 - Químico en Peces
 - Físico Químico de Minerales y muestras geológicas.
 - Físico Químico de Fertilizantes
 - Químico de Plaguicidas en Formulaciones.
 - Químico en filtros con partículas aerotransportadas.
 - Clasificación de la calidad de los cuerpos de agua.
- Provisión
 - Nitrógeno Líquido.

CAPÍTULO V

ANÁLISIS DE AGUAS EMPLEANDO AL SELENIO COMO ESTÁNDAR INTERNO EN LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X EN MODO DE REFLEXIÓN TOTAL

8. CONTRIBUCIÓN DE LABORATORIO

La contribución que se realizó en IBTEN en la Unidad de Análisis de Calidad Ambiental (U.A.C.A.) es construir una curva de calibración con un Material de Referencia MULTIELEMENTAL - ICP para la técnica de Fluorescencia de Rayos X en modo de Reflexión Total (TXRF) para la determinación de elementos traza en aguas.

8.1. INTRODUCCIÓN

Esta técnica analítica multielemental cuali y cuantitativo de fluorescencia de rayos X por reflexión total (TXRF) resulta un método de excitación altamente efectivo en micro análisis y análisis de trazas en distintos tipos de muestras; entre las aplicaciones pueden mencionarse muestras biológicas y ambientales, siendo para las últimas de notable importancia para la detección de posibles contaminantes. Algunos de sus grandes ventajas son su alta precisión, exactitud y, su carácter de técnica no destructiva, y una preparación de muestras simple. Esta es una modificación de la espectrometría o fluorescencia de rayos-X. Esta modificación aumenta sustancialmente los límites de detección ya que se obtiene una reducción drástica del fondo.

Peter Freimann y Diether Schmidt (3) determinaron trazas de V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Pb, Y U en aguas del mar del Norte, fueron determinadas en el rango de mg/kg a $\mu\text{g}/\text{kg}$ usando reflexión total. Andreas Prawged, después de seis meses de trabajos experimentales comprueba que la reflexión total es un método adecuado para determinar trazas de metales en agua de mar con propósito de

monitoreo. Oscar R. Pérez realizó un estudio del agua potable en la Ciudad de Guatemala con el propósito de determinar el contenido de algunos elementos químicos y verificar si se encuentra en una concentración permisible.

8.2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

8.2.1. TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS – X DE REFLEXIÓN TOTAL

El método de reflexión total fue reportado por primera vez en 1971 por Yoneday Horiuchi (2). Es una modificación de la fluorescencia de rayos-X convencional en la cual se logra una gran reducción del fondo debido a la radiación dispersa y se alcanza mejores límites de detección con aumento de la sensibilidad. Como ejemplo, en las Figuras 9 y 10 se ven espectros obtenidos para una misma muestra estándar de suelo con XRF y con TXRF respectivamente. En los dos casos, se trabajó con tubo de rayos X de Mo a 40 kV y 20 mA y el tiempo de medición fue de 1000 segundos de tiempo vivo.

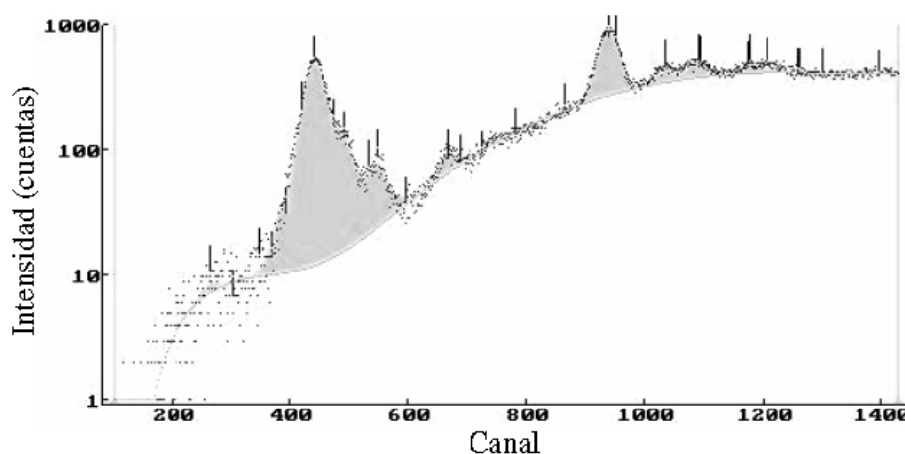


Figura 9. Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante XRF convencional

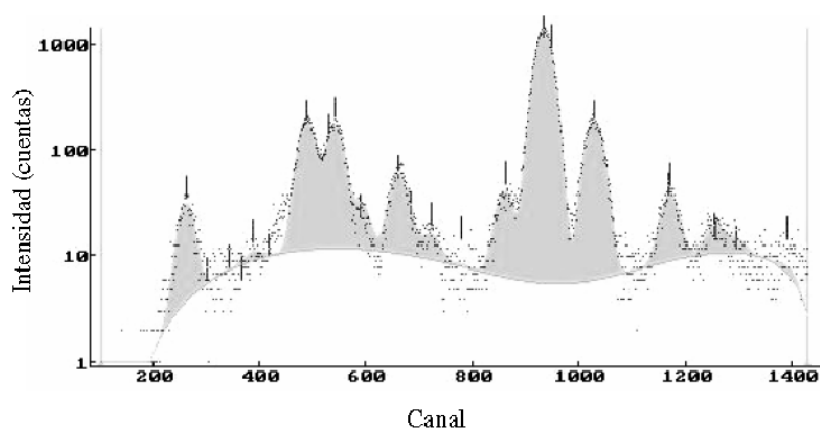
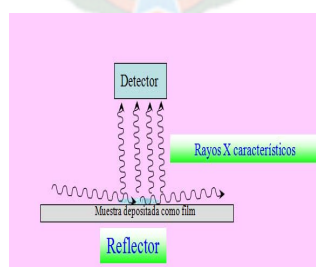


Figura 10. Espectro para una muestra estándar de suelo analizada mediante TXRF.

La técnica de TXRF consiste hacer incidir el haz de rayos-X sobre la superficie pulida de un reflector de cuarzo en el centro del cual se ha colocado la muestra.

El ángulo de incidencia del rayo debe ser sólo de unos pocos minutos de arco para lograr una reflexión total de rayo y que no penetre a la porta muestras de cuarzo. De esta manera se elimina casi totalmente la radiación Compton, con lo cual se consiguen una drástica reducción del fondo del espectro, y la radiación fluorescente que emite la muestra duplica su intensidad.

La reflexión total de un haz de radiaciones ocurre cuando el incidente es menor que el ángulo crítico. El ángulo crítico es el que forma el rayo incidente con la superficie sobre la cual incide. Ver gráfica 1.



Gráfica 10. Se incide un rayo sobre la superficie de de una muestra como film.

El ángulo crítico para la reflexión total depende del material de que está constituido el reflector o porta muestra y de la longitud de onda del rayo incidente:

$$\text{Angulo Crítico} = 5.4 \times 10^{-10} * (e * Z * I * A)$$

e = densidad del material del reflector

Z = número atómico;

A = peso atómico y

I = longitud de onda del rayo incidente.

El reflector sirve como soporte de la muestra, la cual debe colocarse en el centro de éste como película fina. Al mismo tiempo refleja el haz primario de rayos-X.

8.2.2. Características del Substrato reflector

Entre las características que debe tener un substrato reflector para análisis por TXRF pueden mencionarse:

- Superficie plana y suave
- Resistente a las agresiones por químicos y al estrés mecánico
- Libre de líneas fluorescentes dentro del rango de energías de interés
- Libre de contaminación
- Hidrofóbico
- Alta reflectividad
- Costo accesible

En realidad, no se conoce material que satisfaga todos estos requisitos. De acuerdo a la experiencia a desarrollar puede elegirse el más conveniente, por ejemplo cuarzo y silicio son adecuados para elementos con número atómico mayor a 16. En la referencia 3.11 se encuentra un listado de valores de transferencia de energía para distintos materiales, información que es importante tener en cuenta ya que la transferencia de energía está ligada al fondo producido por el porta muestras.

La limpieza de los reflectores debe realizarse con cuidado para asegurar que se mantengan libres de impurezas y que conserven las características de su superficie. Para ello es conveniente seguir los siguientes pasos:

- Remover residuos de la muestra anterior con un papel tipo tissue.
- Limpiar con agua o con acetona si se trata de residuos orgánicos.
- Someterlo a un baño de detergente.
- Limpiar con agua destilada y dejar secar.

Los reflectores delgados son adecuados debido a que no es necesario hacer correcciones por efectos de reforzamiento o de auto absorción, la intensidad medida depende únicamente de la producción de fluorescencia, de parámetros geométricos y de la eficiencia del detector; estos parámetros son todos constantes o bien se mantienen estables por largos períodos.

8.2.3. Características de la Muestra

Los límites de detección en TXRF dependen considerablemente de las propiedades de la muestra: los límites de detección aumentan al aumentar la concentración de la matriz porque los átomos de la misma contribuyen al fondo de radiación. Si los espectros fluorescentes son adquiridos con una tasa máxima de conteo (que se logra, por ejemplo, ajustando la corriente del tubo) y si el conteo de los elementos traza se mantiene bajo en relación al conteo total, hay una relación lineal entre concentración de matriz y límite de detección [3.4].

Mediante cálculos teóricos es posible determinar la intensidad fluorescente y de dispersión en función del espesor de la muestra, así como estudiar la intensidad de la radiación emitida por la muestra antes y después de la reflexión [3.10]. Estos cálculos revelan la importancia de trabajar con muestras delgadas, ya que al aumentar el espesor de la muestra aumenta la contribución de la radiación de dispersión y la intensidad de radiación emitida luego de la reflexión decae. También permiten determinar, según el tipo y composición de la muestra, cuál es el espesor máximo conveniente.

Por lo tanto, la preparación de la muestra es un paso importante en el análisis por reflexión total. La forma de preparación dependerá de la muestra a analizar, por ejemplo:

- Agua: el procedimiento consiste en coleccionar 1 litro y reducirlo a la décima parte por evaporación.
- Fluidos Orales: se deben tomar volúmenes del orden de los 100 μl y depositarlos directamente en el reflector sin preparación previa.
- Tejidos Orgánicos (biopsias de órganos): como hígado, riñón y pulmón; se toma un volumen de muestra menor a 1 ml y se corta a una temperatura de $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ en secciones de aproximadamente 15 μm de espesor y diámetro menor de 10 mm.
- Plantas: el método consiste en secar el material a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ por dos horas y pulverizarlo; mezclar luego 250 mg con 2 ml de ácido nítrico y llevarlo a las condiciones de $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 13 MPa. Finalmente, la solución se diluye en 100 ml de agua destilada.

De esta manera, según la muestra a analizar, se tienen en cuenta las formas de preparación y las dimensiones de la misma. En el caso de soluciones líquidas una pequeña alícuota de un volumen del orden de los 20 μl es suficiente; es importante recalcar que el tamaño de la muestra debe ser tal que toda el área de la misma sea abarcada por el detector, con un diámetro de entre 6 mm y 8 mm.

Por último, para realizar un análisis cuantitativo es necesario agregar un estándar, que es una cantidad conocida de un dado elemento. La concentración del mismo debe ser del orden de la de los elementos presentes en la muestra (no mayor, para que el pico del estándar no tenga más conteo) y lo que es importante, no debe ser ninguno de los elementos presentes en la muestra; por esta razón, Ga, Se y Ge resultan convenientes.

8.2.4. VENTAJAS Y APLICACIONES DE LA TÉCNICA DE REFLEXIÓN TOTAL

- Se logra una eficiente excitación de la muestra. Esto se debe a que en condiciones de reflexión total, la muestra es excitada por el haz incidente y el haz reflejado en el sustrato, prácticamente duplicando la intensidad de la radiación de excitación.
- Debido a la baja profundidad de penetración de los rayos X en el sustrato, hay una baja transferencia de energía y se reduce la intensidad de la radiación de dispersión.
- También se logra una eficiente detección de la radiación característica al colocar el detector próximo y perpendicular a la muestra.
- Esto permite obtener buenos límites de detección, del orden de los pico gramos.
- Al reducirse los efectos de reforzamiento y auto absorción, el proceso de cuantificación es sencillo.

Debido a sus ventajas, la técnica de Reflexión Total de Rayos X es altamente eficiente para el análisis de trazas en distintos tipos de muestras [3.12], algunos ejemplos son:

- El análisis de muestras de agua permite estudiar su calidad. Se analiza agua de lluvia [3.14] y afluentes para control ambiental [3.15].
- El análisis de plantas se lleva a cabo para control de contaminación, caracterización de especies vegetales [3.16] y también para estudios nutricionales [3.17].
- El análisis de tejido orgánico es de importancia en el campo de la medicina laboral para estudiar por ejemplo los metales pesados que se depositan en los pulmones de ciertos trabajadores a través de la inhalación [3.18].

La técnica de Reflexión Total de Rayos X constituye un método simple de análisis, remarcando que insume poco tiempo y permite cuantificar de manera sencilla.

8.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

8.3.1. MATERIALES Y EQUIPOS

- **Material de vidrio convencional**, reservado para la preparación de soluciones para el análisis de metales.
- **Balanza analítica**, con resolución de 0,1 mg.
- Cámara blanca con **lámpara de infrarrojo**.
- **Reflectores de cuarzo**
- **Micropipetas**, de 1–100µL, 100 –1000 µL
- **Puntas para micropipetas nuevas**, para 100µL, 1000µL
- **Botellas plásticas nuevas con tapa rosca**, de 100 mL, adecuadas para almacenar soluciones ácidas a preparar.
- **Matraces Aforados**, clase A, de 10 mL.
- **Pipetas volumétricas**, 10 mL.

8.3.2. REACTIVOS Y SOLUCIONES

- Ácido Nítrico al 15% en volumen, HNO₃, p.a. para el lavado de los reflectores.
- Detergente libre de metales, para el lavado de los reflectores de cuarzo
- Agua Milli-Q con una resistividad de 18mΩ.
- Agua desionizada

8.3.3. INSTRUMENTACIÓN

El sistema de Análisis por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total está constituido por:

- Generador de Rayos X Marca SIEMENS Modelo KRISTALOFLEX 760, con un Tubo de rayos X, con ánodo de Mo.
- Módulo de Reflexión Total.
- Detector de Si (Li). Marca CANBERRA
- Pre - Amplificador marca CANBERRA, Modelo 2008
- Fuente de alto voltaje Marca ORTEC Modelo 459
- Portanim marca BNC Modelo AP-2H
- Amplificador Modelo 672.Marca ORTEC

- Osciloscopio Marca TRIO Modelo CS-1830.
- Tarjeta multicanal. Marca NUCLEUS Modelo PCAII. Serie II incorporado a una Computadora Marca DATA WORLD Modelo AT/486. con procesador matemático (monitor Modelo VGA Marca VIEWSONIC

8.3.4. PREPARACIÓN DE LAS SOLUCIONES ESTÁNDAR: Se usa una solución ICP multielemental estándar de 1000 mg/L que contiene los metales siguientes: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn (1L=1.09 Kg.).

Solución estándar de 10 mg/L multielemental: Añadir una alícuota de 100 µL de la solución estándar ICP multielemental de 1000 mg/L en un matraz aforado de 10 mL. Enrasar con HNO₃ al 2%.

8.3.5. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN: A partir de la solución estándar de 10 mg/L multielemental, preparar una dilución seriada en un rango de concentración desde 0 hasta 0,2 mg/L de los elementos a medir en matraces de 10 mL.

A las soluciones de calibración preparados en matraces de 10 mL se introduce un estándar interno de Se de 10 ppm de concentración. De una concentración de 1000 ppm de Se, se pipetea 100 µL de Se a un matraz aforado de 10 mL.

CONCENTRACIONES DE LAS SOLUCIONES DE CALIBRACIÓN	CÓDIGO	Volumen de la solución estándar de 10 mg/L	Volumen insertado de estándar interno
0.0	CAL12	0.00 µL	100 µL
0.2	CAL23	200 µL	100 µL
0.5	CAL32	500 µL	100 µL
0.8	CAL42	800 µL	100 µL
1.0	CAL52	1000 µL	100 µL
2.0	CAL62	2000 µL	100 µL

Cuadro 5. Concentración y volúmenes para la construcción de la curva de calibración.

8.3.6. COLOCADO DE MUESTRA A LOS REFLECTORES DE CUARZO

Se pipetea 10 µL de muestra en el centro del reflector de cuarzo, y se los deja secando en una lámpara de infrarrojo.



Gráfica 9, Forma de pipeteo de las muestras.

SOLUCIÓN CONTROL

Para la verificación de la curva de calibración se consideró a dos muestras control con valor certificado de RCA, ARCAL1010-1 y ARCAL1010-2 para aguas.

Se toman 0,5 mL de muestra de ARCAL y se afora en 10 mL. de muestra y se le adicionaron 100 µL de estándar interno (Se de 10 ppm). Esta mezcla se agitó y posteriormente se tomó una alícuota de 10 µL y fue depositada en el centro de la superficie sobre un reflector y se puso a secar bajo una lámpara infrarroja.

8.3.7. PROCESO DE MEDICIÓN: Al estar seca la muestra se colocó en la porta muestras del equipo TXRF para su análisis. Debido al arreglo geométrico la radiación primaria de un tubo de los rayos X chocará con la superficie bajo un ángulo bastante poco profundo (en el rango de 1 mrad) y será reflejado en esta superficie.

En las figuras (ANEXOS), se observan las correspondientes curvas de calibración para Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Pb, Sr, Ga, Ba y Bi respectivamente, se observa una distribución lineal de los elementos lo cual indica una relación lineal entre la señal analítica y la concentración.

8.3.8. EVALUACIÓN DE ESPECTROS

Para evaluar cuantitativamente las soluciones de control se utilizó el Software Quantitative X-ray Analysis System QAXS, Versión 3.5.

CAPÍTULO VI

9. RESULTADOS Y DISCUSIONES

Se obtuvieron curvas de calibración de 14 elementos, K, Ca, Ni, Zn, Ga, Co, Ba, Bi, Cr, Cu, Mn, Tl, Sr y Pb. Para los casos de K, Ca, Fe Ni, Zn, Bi y Ga muestran discrepancias, de puntos alejados de una buena representación lineal. Por tanto los elementos de número atómico bajo no son se los considera en las mediciones; los elementos de número atómico alto tienen concentraciones menores de magnitud y están distribuidas de manera uniforme.

ARCAL1010-1	1	2	3	PROM.	VALOR CERT.	DIFERENCIA
Cr	2.21	3	2.28	2.50	2.80	0.30
Mn	2.23	2.61	2.13	2.32	2.50	0.18
Fe	8.27	8.1	7.64	8.00	7.50	0.50
Cu	4.61	4.48	4.56	4.55	4.50	0.05
Ba	0.03	0.06	0.05	0.05		0.05
Tl	0.03	0.08	0.02	0.04		0.04
Zn	6.23	6.37	6.56	6.39	6.50	0.11
Sr	0.11	0	0.38	0.16	-	-
Ni	6.14	6.13	6.11	6.13	6.50	0.37
Pb	0.95	0.88	0.9	0.91	1.00	0.09

CUADRO 6: Resultados obtenidos de las muestras de ARCAL 10101-1; se hizo por triplicado. Medición del ARCAL 1010-1 en comparación con el valor conocido.

VALOR CONC= valor conocido

ARCAL1010-2	1	2	3	PROM	VALOR CERT.	DIFERENCIA
Cr	1.25	2.01	1.20	1.49	1.10	0.39
Mn	0.68	1.16	1.19	1.01	1.10	0.09
Fe	6.85	6.98	7.18	7.00	6.75	0.25
Cu	1.36	1.44	1.63	1.48	1.50	0.02
Sr	0.11	0.00	0.24	0.12		0.12
Pb	0.32	0.34	0.14	0.27	0.42	0.15
Cd	0.62	0.08	0.58	0.43	0.90	0.47
Zn	2.04	2.90	2.80	2.58	2.93	0.35
As	0.18	0.99	0.49	0.55	0.90	0.35
Ni	2.31	2.80	2.69	2.60	2.93	0.33

CUADRO 7: Resultados obtenidos de las muestras de ARCAL 10101-2; se hizo por triplicado. Medición del ARCAL 1010-2 en comparación con el valor conocido.

Para los dos Materiales de Referencia, se encontró 12 elementos, 4 de los cuales fueron identificados como resultados satisfactorios mostrados en la tabla: Cr, Mn, Cu, Pb.

La figura muestra cualitativamente los picos característicos de K, Ca, Mn, Fe, Cu, Sr, Cd, Cr, Zn, Ni y Pb, Ba, Tl, en las dos muestras de Control ARCAL 1010-1 y 1010-2. Para el caso del ARCAL 1010-2 se aprecia un pico de Hg.

Cuadro 8: Resultados obtenidos de una muestra que contenía Fe, Cu, Mn, Zn de 1 ppm.

FECUZ	PPM	MEDIDO	MUESTRA PREPARADA
Cr	0,116	0,39	
Mn	0,295	0,98	1,0
Fe	0,488	1,63	1,0
Cu	0,288	0,96	1,0
Ba	0,103	0,34	
Tl	0,053	0,18	
Zn	0,3	1,00	1,0
Sr	0,018	0,06	

Se llega a observar que la muestra de reflector se contamina fácilmente, con Cr, y Fe, Ba, Tl y Sr, ya que anteriormente se utilizaron los reflectores para la curva de calibración y no se procedió a realizar una buena limpieza.

En el caso del Fe, se muestra una gran intensidad de pico representativo, para cada oportunidad que se quiere utilizar los reflectores debido a:

- Una mal limpieza de los reflectores especialmente en el centro, de la colocación de la muestra sobre el sustrato reflector.
- La solución de contiene trazas de Fe;
- Baja calidad de la superficie reflectora.

CAPÍTULO VII

10. CONCLUSIONES

- En la monografía se describió los ensayos elaborados en el IBTEN.
- Se adquirió habilidades en los ensayos de aguas para los casos de: Carbonatos y bicarbonatos, alcalinidad, pH, C.E., Cloruros y Boro, en las metodologías validadas de la institución.
- Se adquirió habilidades y destreza en los ensayos de suelos para los casos pH, C.E., nitrógeno total, acidez de cambio y aluminio intercambiable.
- Se adquirió habilidades en cuanto al manejo de equipos de laboratorio como UV-Visible, Absorción atómica, Flamometría y Fluorescencia de Rayos X por los modos de reflexión total y Energía Dispersiva.
- Se realizó la técnica de cuantificación de los compuestos activos en los formulados de Plaguicidas por métodos validados por IBTEN.
- Se determinó cualitativamente la presencia de sedimentos por la técnica de Fluorescencia de Rayos X en Modo de Energía dispersiva.
- Se determinó Mn, Cr, Cu, Pb, en muestras control de agua.
- Se discutió las posibles causas, de las elevadas intensidades de Fe y Zn en los reflectores de cuarzo.

CAPÍTULO VII

RECOMENDACIONES

- La TXRF presenta buena representación de los resultados de Cu, Cr, Mn, Pb y Zn. No es así para el caso de Fe y Zn que también se contamina de pero no fue representativo en el análisis de estas muestras. Se debe hacer necesario un trabajo más profundo si se quiere realizar una validación de la técnica para el trabajo con muestras de aguas.
- Para evitar la contaminación de Fe y Zn Se recomienda buscar nuevas formas de limpieza de reflectores para evitar la contaminación.
- Se recomienda utilizar ácido nítrico bidestilado, cambiando cada vez que se haga la limpieza de otro reflector. Hacer una limpieza individual.
- Se recomienda hacer uso específico de los reflectores para un mismo análisis, es decir que debe ser específico para muestras de aguas y no contaminar con otra muestra que contenga materia orgánica.
- Se recomienda optar por otro tipo de reflectores, que cumplan las mismas características, ya que una posible contaminación es por la baja calidad del reflector que se efectuó por desgaste del mismo.

BIBLIOGRAFÍA

Tema de contaminación ambiental

- MONTES DE OCA, Ismael. “recursos, medios ambiente y desarrollo sostenible”. <http://www.bolivia-industry.com/sia/bolivia/datoscon/Bolivia.html>

Uso indiscriminado de plaguicidas

http://plagbol.org.bo/comunicacion/blog/2009/04/20/el_uso_indiscriminado_de_plaguicidas_trae_consecuencias

Ciclo hidrológico del agua

- VERA, Carolina, CAMILLONI, Inés. “CICLO HIDROLÓGICO DEL AGUA”. <http://www.educaciencias.gov.ar/archivos/recursos/explora/CSNAT02.pdf>
- “ACERCA DEL AGUA”. http://www.infoiarna.org.gt/quateagua/subtemas/3/3_1.htm

Tema de suelos

- CALDERÓN, Felipe; PAVLOVA, Margarita. "METODOLOGÍAS PARA ANÁLISIS DE QUÍMICO DE SUELOS".
http://www.drcalderonlabs.com/Metodos/Analisis_De_Suelos/MetodosQuimicosSuelos.htm
- BERNIER, René; ALFARO Martha. ACIDEZ DE LOS SUELOS Y EFECTOS DEL ENCALADO.
<http://www.inia.cl/medios/biblioteca/boletines/NR33824.pdf>

Fertilizantes y abonos

- PATI CHOQUE, Claudio. "MÓDULOS DE MEDIO AMBIENTE" - La Paz : Ministerio de Planificación del Desarrollo, Programa Nacional de Cambios Climáticos : Universidad Católica Boliviana "San Pablo", Unidad Académica Campesina-Tiahuanaco, 2007

Coadyuvantes

- "LOS COADYUVANTES"
<http://www.labza.com.ar/descargas/Coadyuvantes.pdf>

Muestreo

- Todas estas cuestiones son consideradas con detalle en la EPA Region IV *Standard Operating Procedure and quality Assurance Manual*
- (Marzo, 1996) que puede conseguirse en internet (www.epa.gov/region04/sesd).
- También constituyen buenas fuentes de información sobre el muestreo: *Standard Operating Procedures for Laboratory Operations and Sample Collection Activities* (Florida Department of Environmental Regulation Quality Assurance Section, 2600 Blair Stone Road, Tallahassee, FL 32399-2400 (publicación DER QA-001/92)

Algunos libros: *Environmental Sampling and Análisis, A*

- *Practical Guide* (1991) Larry Keith, Lewis Publisher; *Principles of Environmental Sampling* (1988) American Chemical Society; *ASTM Standards on Environmental Sampling* (1995), ASTM, 1916 Race St Philadelphia PA 19103; y por último *Subsurface Characterization and Monitoring Techniques* (1993) EPA 625/R-93003 que contiene abundante información sobre muestreo de suelos y aguas subterráneas.
- Standard methods for the examination of water and waste water publicado por la APHA.

Validación

- Ortiz, J., Peñaranda, S., Palma, R., Pardo, D. & Puentes, W. 5to Curso-Taller validación de métodos analíticos. 9-39. 2007. Bogotá D.C, Programa de vigilancia de la calidad del agua potable, metales y no metales de interés de Salud Pública. Ref Type: Report

- Taverniers, I., De Loose, M. & Van Bockstaele, E. Trends in quality in the analytical laboratory. *Trends Anal. Chem.* **23**, 535-552 (2004).
- Villamizar, M. P. Estandarización de métodos analíticos usados para el análisis de agua en el laboratorio del centro de estudios e investigaciones ambientales - CEIAM. 2008. Universidad Industrial de Santa

Nitrógeno total

- ISO 11261: Calidad del suelo - Determinación de nitrógeno total - modificado el método de Kjeldahl
- EN 13654-1: Enmiendas del suelo y sustratos de cultivo - Determinación de nitrógeno - modificado el método de Kjeldahl

Fluorescencia de rayos x

- http://es.wikipedia.org/wiki/Fluorescencia_de_rayos_X_por_energ%C3%ADa_dispersiva
- CHUI H.; MIRAMIRA B., OLIVIERA P.; JACAY J. DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS EN SEDIMENTOS DEL RÍO CHILLÓN MEDIANTE LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X
http://sisbib.unmsm.edu.pe/bibvirtual/publicaciones/ing_quimica/v12_n2/pdf/a02v12.pdf

Bibliografía de fluorescencia de rayos x

- Olivera P., William T. Análisis directo de elementos traza en agua Natural por Fluorescencia de Rayos X en Reflexión Total.
- VALENTINUZZI, Cecilia. "Análisis por Fluorescencia de Rayos X: IMPLEMENTACIÓN DE GUIAS DE HACES EN REFLEXIÓN TOTAL". pág, 111.
- MENDOZA DE CID, Leticia. "DETERMINACIÓN DE ELEMENTOS QUÍMICOS EN LAS AGUAS DEL RÍO OZAMA POR LA TÉCNICA DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXIÓN TOTAL" pág. 11.
- FERNANDEZ-RUIZ, Ramón. "Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (TXRF). Pág. 1.

ANEXOS I: CURVAS DE CALIBRACIÓN PARA TXRF

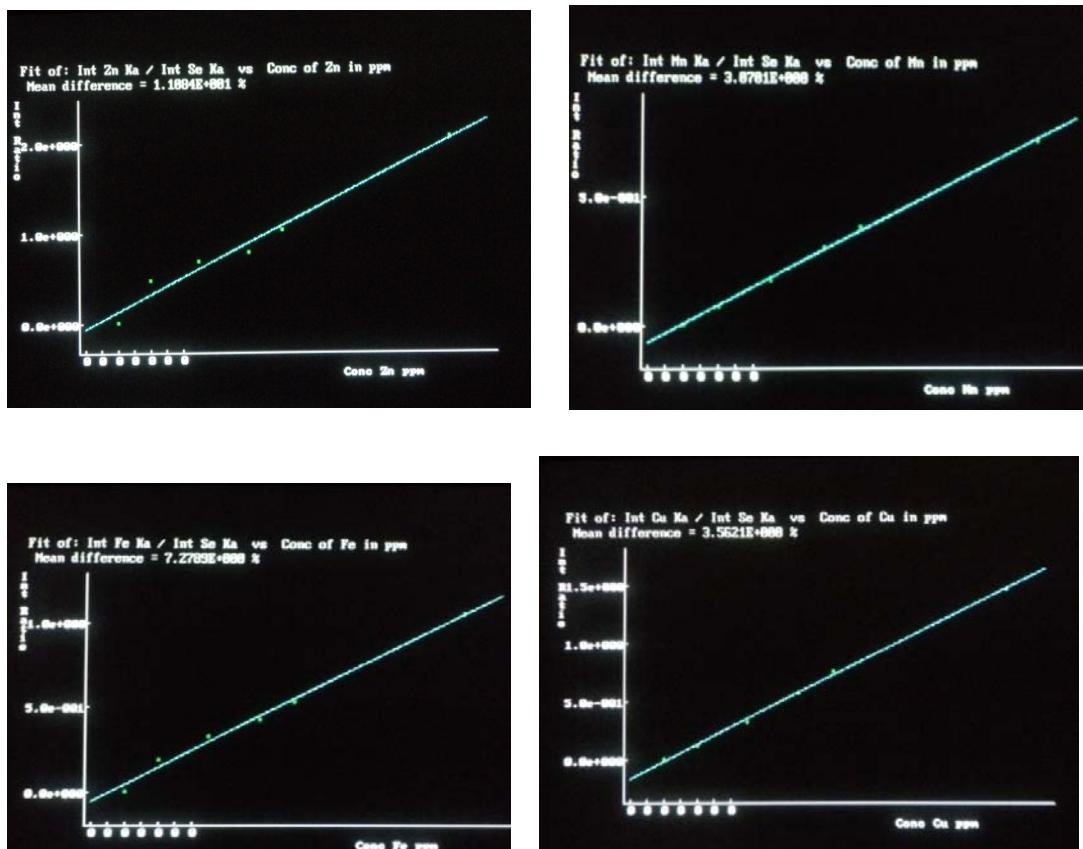
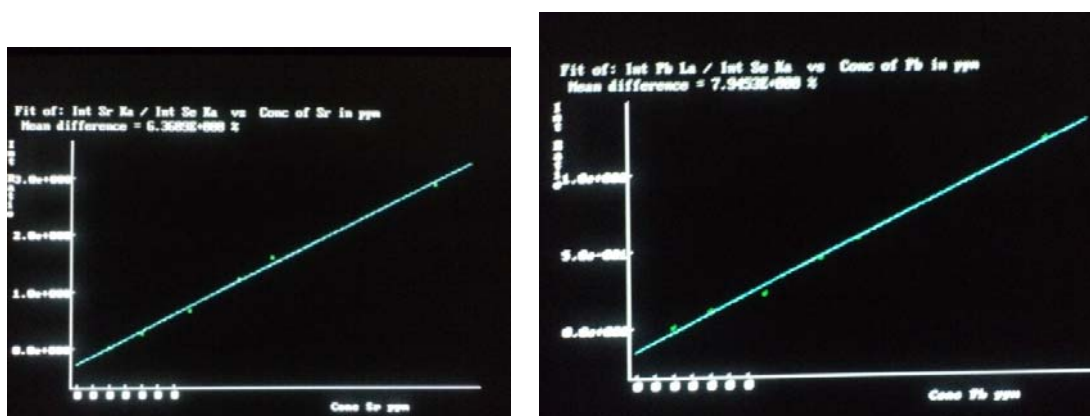
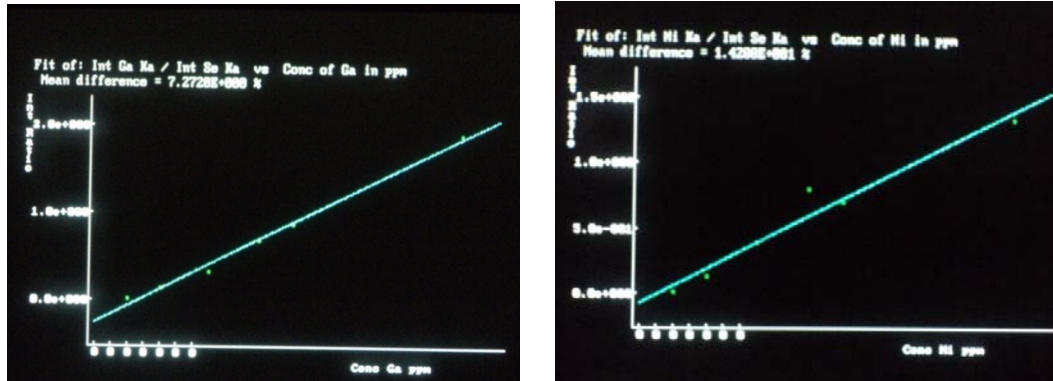


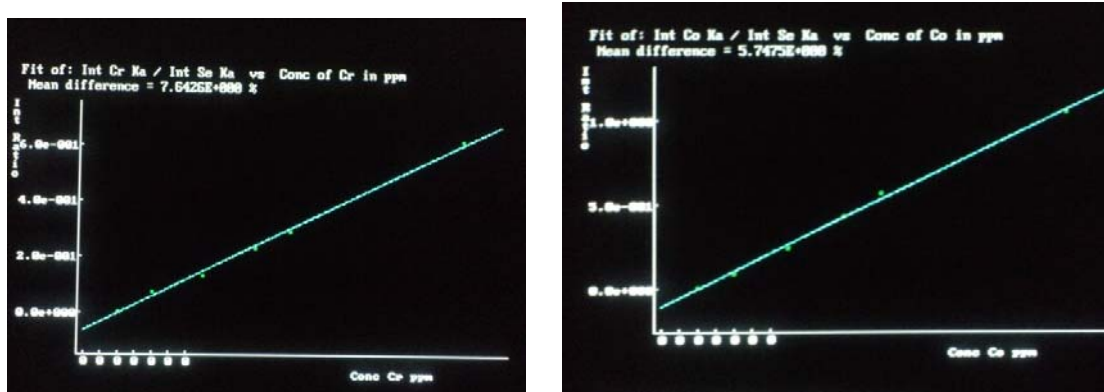
Gráfico 10. Curvas de calibración de Zn, Mn, Fe, Cu.



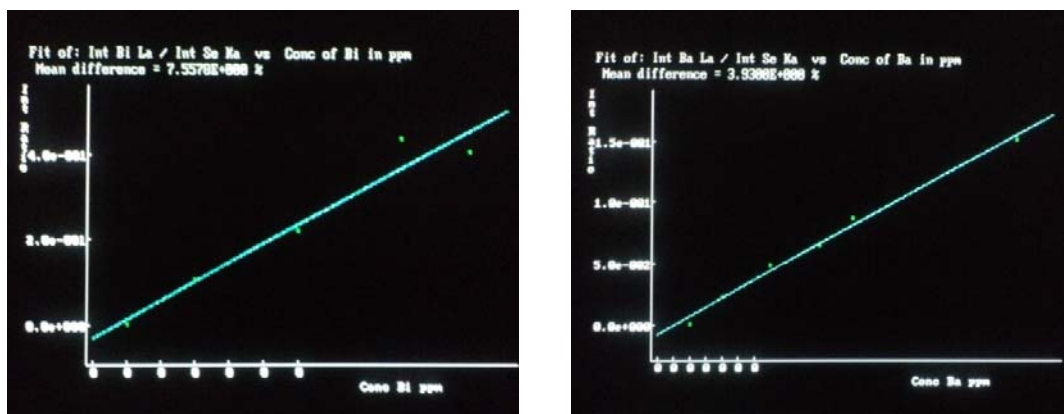
Gráfica 11. Curvas de calibración de Sr y Pb.



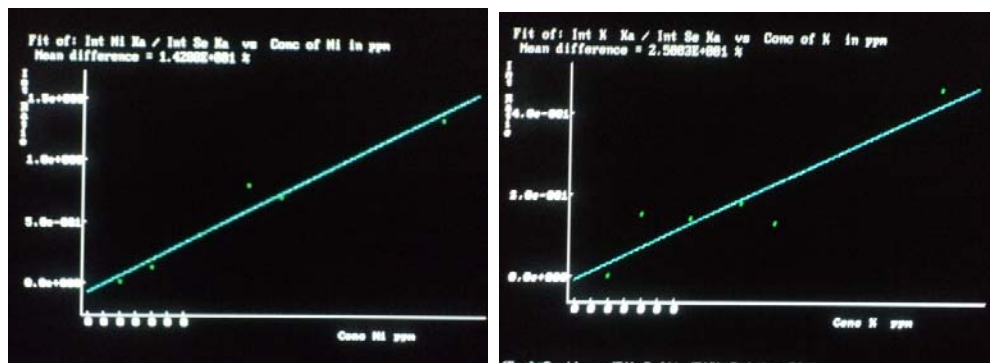
Gráfica 12. Curvas de calibración de Ga y TI



Gráfica 13. Curvas de calibración de Cr y Co



Gráfica 14. Curva de calibración de Bi y Ba.



Gráfica 15. Curva de calibración de Ni y K.

ANEXO II VALOR CERTIFICADO

Aguas 1010-1: En conjunto con el oficial técnico del proyecto se decidió utilizar una muestra artificial preparada al más alto nivel metrológico por la empresa SPEX CERTIPREP, de acuerdo a los criterios de concentración que se solicitaron.

De acuerdo a lo requerido, SPEX CERTIPREP preparó botellas de 100 ml que contenían los analitos B, Fe, Zn, Ni, Cu, Cr, Mn As, Cd, Pb, las que fueron identificadas en el ensayo como “Muestra de agua”. SPEX acompañó los frascos con un certificado de análisis en el que se informa la concentración de los analitos con su respectiva incertidumbre (95 % nivel de confianza), lo que se detalla en la tabla 1.

Tabla 1

Valores asignados por SPEX a la muestra de agua identificada como “Muestra de Agua”. (Valores de concentración con dilución 100)

ELEMENTO	CONCENTRACIÓN (mg/Kg)	INCERTIDUMBRE (mg/Kg)
B	8.80	0.18
Fe	7.50	0.15
Zn	6.50	0.13
Ni	6.50	0.13
Cu	4.50	0.09
Cr	2.80	0.06
Mn	2.50	0.05
As	2.00	0.04
Cd	1.50	0.03
Pb	1.00	0.02

