

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



TRABAJO PARA OPTAR AL GRADO DE LICENCIADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN
HORNO DE MICROONDAS PARA DETERMINAR
ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA
KATARI BAJO**

POR: Univ. DELIA MARIBEL CORI CONDORI

TUTOR: Phd. OSWALDO EDUARDO RAMOS RAMOS

CO-TUTORA: Lic. MARIA ISABEL CHAMBI TAPIA

LA PAZ – BOLIVIA

Agosto - 2020

DEDICATORIA

El siguiente trabajo realizado por varios meses, está dedicado a mis padres Juan Cori y Anastasia Condori que me apoyaron en cada etapa de mi vida, con sus consejos y palabras de aliento salí adelante por darme la oportunidad de poder estudiar para cumplir una de mis metas.

A mis hermanos Estefany, Juan Gabriel y Magaly que de una u otra forma ayudaron a mi formación como persona y son parte en mi vida.

AGRADECIMIENTOS

A mis profesores que me enseñaron en el transcurso de mis estudios en la carrera, transmitiendo sus conocimientos con nosotros.

Al proyecto de Polución y Bioremediación Acuática en Cooperación Sueca aportando a la investigación y al Lic. Jorge Quintanilla por abrirme las puertas en el laboratorio de Hidroquímica para realizar los análisis del proyecto.

A mi tutor PhD. Oswaldo E. Ramos R. por guiarme y motivarme durante estos meses para culminar mi trabajo de defensa.

A la Lic. María I. Chambi T. por él apoyó para terminar el siguiente proyecto.

A mis amigas Isabel Chambi, Magali Cori, Rose Mary Condori y Yheny Chirinos, que son un apoyo en mi vida y estuvieron a mi lado durante mis estudios, compartimos muchas cosas.

Al instituto Boliviano de Ciencia y Tecnología Nuclear (IBTEN), por abrirme las puertas y dejar que aprendiera más sobre métodos analíticos.

RESUMEN

El presente trabajo muestra una adecuada metodología para la determinación de elementos traza en sedimentos para la optimización de los procedimientos de digestión. Se emplearon dos Materiales de Referencia Certificados MESS-3 (Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) para sedimento y C17-2 (Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories) para suelo, que fueron aplicados en la optimización de los dos procedimientos de digestión ácida. Para determinar la cuantificación de la concentración de Cu, Fe, Mn y Zn por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica a la Flama (FAAS AAS-Perkin Elmer), se tomó una muestra (perfil de sedimento) al azar con niveles a tres profundidades diferentes, una contiene mayor porcentaje de materia orgánica (MO), con la que se realizó un tratamiento previo con H_2O_2 al 30% y la digestión ácida de agua regia en el digestor de microondas Multiwave 3000.

En cada procedimiento durante el análisis y la cuantificación de los analitos el material de referencia MRC MESS-3 y el C17-2 nos ayudaran a controlar si el análisis de las muestras de sedimento son las adecuadas y definir cuál de los dos procedimientos nos ayuda a cuantificar los analitos y con la ayuda de un software de SPSS y el INFOSTAT ordenamos los resultados obtenidos y se verá cuál es el más efectivo para cada analito. Con el software de SPSS y el INFOSTAT la interpretación de los resultados fue más fácil para identificar el procedimiento adecuado para la determinación de los analitos en muestra de sedimento de la cuenca Katari Bajo. Analizando todos los resultados y el programa adecuado para el horno de microondas en primera el material de referencia adecuado es el MRC MESS-3 para sedimento y para el microondas a 300/600 W y un volumen de (3:3) HNO_3/HCl , con los cálculos estadísticos se tiene que para los analitos Fe, Mn y Zn sus errores son $\leq 10\%$ es adecuada para esa potencia, ahora para el caso de para el que contiene $> \% MO$ se tiene que para una potencia de 300/600 W, y un volumen (3:3) HNO_3/HCl con 1 mL de H_2O_2 al 30% es efectiva la oxidación para este procedimiento. Para el caso del Cu para una potencia de 100/300/700 W y una relación de volumen (3:1) HNO_3/HCl es la más efectiva para ese analito.

CONTENIDO

CAPÍTULO I	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. ANTECEDENTES.....	3
1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	5
1.3. JUSTIFICACIÓN	6
1.4. OBJETIVOS.....	6
1.4.1. OBJETIVO GENERAL	6
1.4.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	7
CAPÍTULO II.....	8
2. MARCO TEÓRICO.....	9
2.1. TIPOS DE DEPÓSITOS SEDIMENTARIOS	9
2.1.1. Depósitos de sedimento coluviales	9
2.1.2. Depósitos de sedimentos aluviales.....	9
2.1.3. Depósitos de sedimentos eólicos	10
2.1.4. Depósitos de sedimentos glaciares.....	10
2.2. ELEMENTOS TRAZA.....	10
2.2.1. Cobre (Cu).....	11
2.2.1.1. Características	11
2.2.1.2. Efectos en la salud	12
2.2.2. Hierro (Fe).....	12
2.2.3. Manganeso (Mn).....	14
2.2.4. Zinc (Zn)	15
2.3. DIGESTIONES ÁCIDAS	16
2.3.1. Digestión tradicional (sistema abierto)	17
2.3.2. Digestión ácida asistida por microondas (sistema cerrado).....	17
2.4. ÁCIDOS PARA UNA DIGESTIÓN ÁCIDA.....	21
2.4.1. Ácido Nítrico (HNO ₃)	22
2.4.2. Ácido Clorhídrico (HCL).....	22
2.4.3. Ácido Fluorhídrico (HF)	22
2.4.4. Ácido Perclórico (HClO ₄)	23

2.4.5.	Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	23
2.4.6.	Mezclas Oxidantes	23
2.5.	TÉCNICA PARA EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA.....	23
2.5.1.	Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)	24
2.6.	COMPONENTES DE UN ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA	24
2.6.1.	Fuente de radiación	24
2.6.2.	Sistema nebulizador-atomizador.....	24
2.6.3.	Monocromador	24
2.6.4.	Detector	25
2.6.5.	Componentes de un Espectrómetro de Absorción Atómica	26
2.6.6.	Lámpara de cátodo hueco (LCH).....	27
2.6.7.	Quemador	28
2.6.8.	Nebulizador	29
2.7.	ANÁLISIS CUANTITATIVO POR AAS.....	30
2.7.1.	Interferencias de espectroscopia de absorción atómica.....	30
2.8.	MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADO.....	31
2.8.1.	Propiedades de los materiales de referencia certificados	31
2.9.	ANÁLISIS ESTADÍSTICOS.....	33
2.9.1.	Promedio o media	33
2.9.2.	Desviación estándar	33
2.9.3.	Varianza	33
2.9.4.	Exactitud	34
2.9.5.	Distribución t de Student.....	34
2.10.	CURVA DE CALIBRACIÓN	35
2.10.1.	Coeficiente de correlación (r).....	36
2.11.	ANOVA	36
CAPÍTULO III		38
3.	UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y PUNTO DE MUESTREO.....	39
3.1.	Ubicación y acceso al área de estudio.....	39
3.2.	Ubicación de la red de pozo de monitoreo.....	40
3.2.1.	Técnica de muestreo.....	40
3.3.	METODOLOGÍA ANALÍTICA.....	41

3.4. ANÁLISIS DE PARAMETROS FISICOQUÍMICOS PARA LOS SEDIMENTOS	42
3.4.1. El pH y conductividad eléctrica	42
3.4.2. Materia orgánica.....	43
3.5. ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS.....	44
3.5.1. Limpieza de los tubos de digestión.....	44
3.5.2. Preparación de muestras de sedimento para la digestión ácida	45
Procedimiento - 1	45
Procedimiento - 2	48
3.5.3. Análisis de elementos traza (ET)	49
CAPÍTULO IV	50
4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	51
4.1. Resultados de los parámetros físico y químicos.....	51
4.1.1. Interpretación del pH	51
4.1.2. Interpretación de la Conductividad Eléctrica (CE).....	51
4.1.3. Interpretación de Materia Orgánica (MO)	52
4.2. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN MICROONDAS	52
4.2.1. Resultados de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia MESS-3	52
4.2.2. Resultados de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia C17-2.....	58
4.2.3. Resultados de precisión de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia C17-2.....	65
4.2.4. Resultados de la exactitud de elementos traza del Material de referencia C17-2.....	66
4.2.5. Resultados de las concentraciones pseudo-total de los elementos traza a de PK9 a diferentes profundidades.....	67
4.3 RESULTADOS DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS TRAZA REPRESENTADO EN DISEÑO FACTORIAL DE 2X2.....	94
4.3.1. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la primera profundidad PK9-1	95
4.3.2. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la segunda profundidad PK9-2.....	101
4.3.3. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la tercera profundidad PK9-3.....	108
CAPÍTULO V.....	116

5. CONCLUSIONES	117
CAPÍTULO VI	119
6. BIBLIOGRAFÍA	120
ANEXO	123
7. ANEXOS	124

Índice de tablas

Tabla 1. Información básica del Cobre	11
Tabla 2. Información básica del Hierro.....	13
Tabla 3. Información básica del Manganeso	14
Tabla 4. Información básica del Zinc.....	16
Tabla 5. Ubicación del punto de muestreo (PK9).....	40
Tabla 6. Procedimiento - 1 de digestión ácida	44
Tabla 7. Procedimiento – 2 de digestión ácida.....	44
Tabla 8. Características del vaso de digestión.....	45
Tabla 9. Primera rampa para el horno de microondas	46
Tabla 10. Segunda rampa para el horno de microondas	48
Tabla 11. Resultados de los parámetros fisicoquímicos de PK-9 a diferentes profundidades.	51
Tabla 12. Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de MRC MESS-3.....	53
Tabla 13. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de MRC MESS-3.....	55
Tabla 14. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de MRC MESS-3.....	55
Tabla 15. Resultados de la concentración pseudo-total de Fe de MRC MESS-3	57
Tabla 16. Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de C17-2 con potencia 300/700 W	59
Tabla 17 Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de C17-2 con potencia 100/300/700 W	60
Tabla 18. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de C17-2 con potencia 300/600 W	60
Tabla 19. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de C17-2 con potencia 100/300/700 W	61
Tabla 20. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de C17-2 con potencia 300/600 W	63
Tabla 21. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de C17-2 con potencia 100/300/700 W	64
Tabla 22. Valores de la reproducibilidad de C17-2 con potencia 100/300/700 W	65
Tabla 23: Valores de exactitud de C17-2 con potencia 100/300/700 W	66
Tabla 24. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300 W/700 W y 100/300/700 W	68
Tabla 25. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos de PK9-2 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W	70
Tabla 26. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos de PK9-3 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W	73
Tabla 27. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	75

Tabla 28. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W.	76
Tabla 29. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	79
Tabla 30. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	80
Tabla 31. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	83
Tabla 32. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	85
Tabla 33. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	88
Tabla 34. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	90
Tabla 35. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/700 W y 100/300/700 W	93
Tabla 36. Factores de interacción	95
Tabla 37. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-1(ANOVA)	95
Tabla 38. Factores de interacción	102
Tabla 39. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-2(ANOVA)	102
Tabla 40. Factores de interacción	108
Tabla 41. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-3 (ANOVA)	109

INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Depósitos sedimentarios.....	10
Figura 2. Ondas microondas (Valdes, 2018).....	19
Figura 3. Propagación de la temperatura según el tipo de calentamiento (Valdes, 2018) ...	20
Figura 4. Interior del vaso en el microondas (Valdes, 2018)	21
Figura 5. Posición correcta de los vasos en el microondas	21
Figura 6. Esquema general de un espectrofotómetro de AAS (Skoog et al., 1992)	25
Figura 7. Lámpara de cátodo hueco (Beaty and Kerber)	27
Figura 8. Potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y cátodo (Beaty & Kerber)	28
Figura 9. Piezas de un quemador de absorción atómica FAAS (Beaty and Kerber)	29
Figura 10. Curva de calibración de la Ley de Beer	36
Figura 11. Variación total en sus componentes en un DCA	37
Figura 12. Área de estudio cuenca Katari Bajo	39
Figura 13. Pozo de monitoreo (piezómetro PK-9) seleccionado al azar.....	40
Figura 14. Esquema para determinar elementos traza en sedimentos	42
Figura 15. Primer procedimiento para la digestión ácida (300/600) W.....	47
Figura 16. Segundo procedimiento para la digestión ácida (100W, 300W y 700W)	48
Figura 17. Espectrofotómetro de absorción atómica FAAS (Analyst 200)	49
Figura 18. Variación de tiempo de predigestión H ₂ O ₂ y HNO ₃ /HCl en función a la concentración pseudo-total de Cu con potencia 300/600 W	53
Figura 19. Variación de tiempo de predigestión H ₂ O ₂ y HNO ₃ / HCl en función a la concentración pseudo-total de Zn con potencia 300/600 W	54
Figura 20. Variación de tiempo de predigestión H ₂ O ₂ y HNO ₃ / HCl en función de la concentración pseudo-total de Mn con potencia 300/600 W	56
Figura 21. Variación de tiempo de predigestión, H ₂ O ₂ y HNO ₃ /HCl en función a la concentración pseudo-total de Fe con potencia 300/600 W.....	57
Figura 22. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Cu	58
Figura 23. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Cu	59
Figura 24. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Zn	61
Figura 25. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Zn	62
Figura 26. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Mn	63
Figura 27. Variación de tiempo de predigestión y H ₂ O ₂ en función a la concentración pseudo-total de Mn	64
Figura 28. Grado de concordancia entre la concentración pseudo-total de los elementos traza con la concentración de MRC C17-2	67

Figura 29: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Cu al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	69
Figura 30: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Cu condiciones de potencia, H ₂ O ₂ y HNO ₃ /HCl	72
Figura 31: Intervalo de Confianza al 95 % de concentraciones pseudo-total de Cu al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	74
Figura 32: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	76
Figura 33: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia HNO ₃ /H ₂ O ₂	78
Figura 34: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	80
Figura 35: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	82
Figura 36: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia HNO ₃ /HCl y H ₂ O ₂	85
Figura 37: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	87
Figura 38: Intervalo de Confianza al 95%de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	89
Figura 39: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia HNO ₃ /HCl y H ₂ O ₂	92
Figura 40: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia y HNO ₃ /HCl	94
Figura 41: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	97
Figura 42: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	97
Figura 43: Diagrama factorial 2x2 para Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl	98
Figura 44: Diagrama factorial 2x2 para Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl	98
Figura 45: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl	99
Figura 46: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	99
Figura 47: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	100
Figura 48: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl	101
Figura 49: a) Interacción de potencia vs volumen: b) Interacción volumen vs potencia...	103

Figura 50: a) Interacción de H ₂ O ₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H ₂ O ₂	104
Figura 51: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia...	105
Figura 52: a) Interacción de H ₂ O ₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H ₂ O ₂	105
Figura 53: a) Interacción de H ₂ O ₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H ₂ O ₂	106
Figura 54: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia...	106
Figura 55: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia...	107
Figura 56: a) Interacción de H ₂ O ₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H ₂ O ₂	107
Figura 57: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	110
Figura 58: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	110
Figura 59: Diagrama factorial 2x2 para el Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	111
Figura 60: Diagrama factorial 2x2 para el Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	112
Figura 61: Diagrama factorial 2x2 para el Mn variando de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	113
Figura 62: Diagrama factorial 2x2 para el Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	113
Figura 63: Diagrama factorial 2x2 para el Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl	114
Figura 64: Diagrama factorial 2x2 para el Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO ₃ /HCl.....	115

CAPÍTULO I

1. INTRODUCCIÓN

Los sedimentos son una parte importante para el estudio de contaminación más si es para el estudio de elementos traza, ya que es un medio de transporte en forma sólida y liberados a la fase acuosa (Lafuente, 2017).

Existen estudios recientes sobre la concentración de elementos traza en sedimentos de la Cuenca Katari Bajo del Altiplano Boliviano en pozos de monitoreo (piezómetro) utilizando el método de digestión ácida pseudo-total en microondas y extracción secuencial BCR para la determinación de las concentraciones de As, Pb, Cu y Zn mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (Aruquipa, 2016). Así también se realizó estudios de comparación de tres métodos utilizando dos materiales de referencia por Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (C17-3) y (C17-4) que fueron aplicados al método de digestión: método A, método B y método C referenciada por la Environmental Protection Agency (EPA) con el registro 3050, para la determinación de elementos traza en suelos (Cr, Cu, Pb, Sr, Ba, Zn, Ni y Co). Empleando la técnica inductividad acoplada por plasma espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES) (Blanco, 2009).

Para la determinación de la concentración de elementos traza en sedimentos la muestra debe ser transformada en una solución para la medición del analito lo cual es comúnmente llevado a cabo por la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica en flama (FAAS), el uso de esta técnica involucra el proceso de la destrucción pseudo-total del sedimento por digestión ácida (HNO_3/HCl). Existen varios métodos para la digestión de las muestras las cuales pueden realizarse por: vía seca, que consiste en incinerar la muestra en mufla a menos de 600°C la cual puede sufrir una contaminación o la pérdida del analito y por vía húmeda o digestión ácida, que consiste en la descomposición de la muestra por una mezcla de ácidos (HNO_3/HCl) llevado a cabo en un sistema cerrado, la cual es un método eficaz para la extracción de los elementos traza en sedimentos, ya que previene la pérdida de analitos volátiles (Mendoza, Marco Parra, Almao, & Rodriguez, 2014). Para la digestión

ácida en un sistema cerrado se emplean métodos basados en normas internacionales (DIN 38414, EPA 3050 y 3051, ASTM D 3974 e ISO 11466) (Quevedo, et al., 2012).

Con el presente estudio se pretende realizar la optimización del método de digestión ácida en un sistema cerrado por horno de microondas variando las condiciones de rampa de potencia, tiempo de digestión, volúmenes de ácidos (HNO_3 , HCl y H_2O_2) de cuatro réplicas de muestras de sedimentos a diferentes profundidades obtenidas de un pozo de monitoreo (piezómetro) de la Cuenca Katari Bajo, para obtener el método óptimo de extracción se ha utilizado dos materiales de referencia Metals in Soil Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories (C17-2) de suelo y Marine Sediment Reference Materials for Trace Metals and other Constituents (MESS-3) de sedimento, las cuales fueron aplicados para determinar los elementos traza (Cu, Fe, Mn y Zn) y serán cuantificadas mediante la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica en llama (FAAS) (AAS-Perkin Elmer) y evaluadas mediante un software estadístico.

1.1. ANTECEDENTES

Los sedimentos son uno de los principales reservorios de estos analitos (Cu, Fe, Mn y Zn), actúan como fuentes secundarias de contaminación de los cuerpos de agua, por lo que resulta importante evaluar la concentración de elementos traza como una herramienta que permite generar resultados confiables a través de un método de extracción pseudo-total en un sistema cerrado (Herrera J. , Rodriguez, Coto, Salgado, & Borbón, 2013). No obstante, existen estudios de métodos de digestión por vía seca y vía húmeda o digestión ácida en un sistema cerrado por microondas para la cuantificación de elementos traza en diferentes aéreas del país utilizando diferentes técnicas.

Cáceres (2003), realizó una evaluación de procedimientos de digestión para los elementos traza Cr, Cd, Ni, Pb, Zn y As en suelos, por tres métodos de digestión ácida por: extracción por reflujo en un primer caso con HNO_3 2 M y una mezcla de HNO_3/HCl , en segundo caso calcinación en mufla HF/HClO_4 y tercer caso digestión ácida HNO_3/HCl en un horno de microondas, se analizaron seis muestras de ensayo de inter-comparación MAPEP (Mixed Analysed Performance Evaluation Procedures 1997-2002) por la técnica de Absorción Atómica con Horno de Grafito, según los resultados obtenidos se observó que mediante el

método de digestión ácida en horno de microondas fue la adecuada para el análisis de elementos traza.

Cáceres (2004) ha realizado una especiación de elementos traza Cd, Co, Cu, Fe, Cr, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos del lago Poopó, a través de un método que caracteriza tres fracciones; 1) en metales traza en forma disponible se obtiene por reacción de sedimento con NaNO_3 0,1 M, 2) metales como reserva del sedimentos se obtiene por reacción con una solución de $\text{NH}_4\text{OAc-EDTA}$ pH 4,65 y 3) el contenido pseudo-total con HNO_3 2 M en elementos traza, la técnica empleada para el análisis fue por espectrometría de absorción atómica en horno de grafito. Los resultados fueron contrastados por una digestión total de sedimentos, de la misma manera se estableció que los niveles de cadmio y níquel se hallan por encima de los límites internacionales para sedimentos en la fracción disponible, el mayor aporte de carga es el río Desaguadero y San Juan de Sora Sora.

Blanco (2009) ha realizado una evaluación de tres métodos de digestión ácida A, B y C empleando (HNO_3/HCl) para determinar la concentración de elementos traza, donde el método A y B es aplicable para sedimentos, suelos y lodos, el método C es aplicable para suelo, obtuvo como resultado del método B que son óptimos para As, Zn y Pb, el método A son óptimos para Cr, Cu, Pb, Sr y Ba y para el método C óptimos para el Co, Cr, Cu, Zn, Pb, Sr y Ba. Por medio de una validación cuantitativa permite determinar la efectividad de los métodos de digestión ácida a través de una serie de experimentos: límite de detección, límite de cuantificación, precisión, robustez, exactitud y selectividad empleando dos materiales de referencia C17-3 y C17-4 (Canadian Association for Environmental Analytical Laboratories).

Aruquipa (2016), ha realizado el análisis de elementos traza en sedimentos de pozos de monitoreo de la Cuenca Katari Bajo utilizando el método de digestión ácida (1,5 mL de $\text{HNO}_3/4,5$ mL de HCl) pseudo-total y extracción secuencial BCR para determinar las concentraciones de As, Cu, Pb y Zn mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total (FRX-RT). En este trabajo se ha evaluado los criterios de contaminación de los elementos traza As, Cu, Pb y Zn indicando que la mayoría de las muestras se encuentran entre contaminación moderada As (2-8 mg/kg), Pb (40-60 mg/kg), Cu (25-50 mg/kg) y Zn (90-200 mg/kg) y contaminación alta As (>8 mg/kg), Pb (>60 mg/kg), Cu (>50 mg/kg) y

Zn (>200 mg/kg) en base a los criterios de contaminación, así también las concentraciones varían según la ubicación y profundidad de los pozos de monitoreo por procesos de movilización de estos elementos presentes en los sedimentos del área de estudio.

Ormachea (2013) indica la geo-génesis del arsénico y otros elementos trazas en aguas subterráneas y sedimentos en el Altiplano del Sur de la Cuenca del Poopó, el método empleado fue digestión ácida en baño de arena y extracción secuencial específica para el As (Ormachea, et al., 2013). Por otro lado, el estudio realizado por Cáceres (2013) realiza un estudio sobre la contaminación de metales pesados Co, Cu, Cd, Fe, Mn, Ni, Pb y Zn en sedimentos del Lago Titicaca a diferentes profundidades, donde empleo el método de digestión ácida pseudo-total en un sistema cerrado y extracción secuencial obteniendo como resultado se obtuvo que el Co, Ni y Cd es contribuida por la formación de la mineralización geoquímica y Cu, Fe, Pb, Zn y Mn son un aporte de afluentes generado por la actividad minera (Caceres, et al., 2013).

1.2. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Los sedimentos consisten en una mezcla compleja de varias fases geoquímicas que contienen metales potencialmente tóxicos debido a su resistencia a la descomposición química. Estos analitos son almacenados en los sedimentos bajo las condiciones determinadas, y en caso de alteraciones de las condiciones físico-químicas del sistema es posible que los metales almacenados sean liberados y produzcan un impacto ambiental (Herrera J. , Rodriguez, Coto, Salgado, & Borbón, 2013).

En la actualidad existen procedimientos por vía húmeda que generalmente se utilizan para la descomposición de muestras sólidas para la obtención de una solución acuosa del analito las cuales son las siguientes: Digestión ácida en vaso abierto, digestión ácida en vaso cerrado (Horno-Microondas). Estos métodos se diferencian en el uso de equipos, materiales y condiciones a las que son sometidas ya que un cambio de los parámetros de tiempo, presión y potencia puede modificar las concentraciones de los analitos a analizar. Si bien el

método que se emplee siempre se debe realizar evitando cualquier tipo de contaminación y reteniendo los analitos en el residuo inorgánico.

1.3. JUSTIFICACIÓN

El proceso de digestión por microondas disminuye los tiempos del ataque ácido ya que se realiza en recipientes de cuarzo en un sistema cerrado, lo que provoca un aumento en la temperatura y presión de los recipientes, todo esto conlleva a que la energía entregada a la muestra y la agresividad del proceso sea mayor, facilitando por ende la etapa de preparación de la muestra como fase líquida con respecto a las digestiones en recipientes abiertos o por cenizas, debido a que llevan menos tiempo.

El proceso de utilizar microondas consiste en hacer incidir una radiación electromagnética correspondiente al rango de las microondas sobre los recipientes de cuarzo la cual atraviesa y llega al interior donde se encuentra la muestra sólida junto a la mezcla ácida para la digestión (Antoci, 2012). Por ser un método eficaz para el pre tratamiento de las muestras de sedimentos el presente trabajo pretende optimizar el método de digestión ácida pseudo total variando condiciones de rampa de potencia, tiempo de digestión, volumen de agua regia, volumen de H₂O₂ y cantidad de sedimento.

El trabajo tiene el propósito de generar resultados de análisis reproducibles y confiables que aseguren que resultado de dicho método sean confiables y que el procedimiento a aplicar sea consistente para cada elemento traza (Cu, Fe, Mn y Zn) y con ello aportar resultados confiables al Proyecto Polución y Bioremediación Acuática (ASDI/UMSA).

1.4. OBJETIVOS

1.4.1.OBJETIVO GENERAL

Optimizar el método de digestión ácida en un sistema cerrado (microondas) para determinar elementos traza Cu, Fe; Mn y Zn en una muestra de sedimentos de un pozo de monitoreo (piezómetro) de la cuenca Katari bajo.

1.4.2.OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Analizar los parámetros fisicoquímicos pH, materia orgánica (%MO), Conductividad eléctrica (CE).
- Establecer la extracción por digestión ácida en un sistema cerrado variando las condiciones de la rampa de potencia, tiempo y cantidades de HNO₃/HCl.
- Estimar la concentración de los elementos traza (Cu, Fe, Mn y Zn) por Espectrometría de Absorción Atómica por la técnica de llama (FAAS-Perkin).
- Interpretar los resultados obtenidos.





2. MARCO TEÓRICO

Se da el nombre de sedimento a las partículas procedentes de las rocas o suelos y que son transportadas por las aguas, vientos y son depositados a lo largo de sus propios cauces, en las partes bajas de las cuencas, lagos o lagunas, o en el mar (García, et al, 1998). No es posible indicar con precisión todas las fuentes que producen los sedimentos que llegan a un río y que son acarreados por su corriente. Sin embargo, la fuente principal la constituyen los suelos y rocas que se encuentran en su cuenca y el agua como también el viento son los principales medios de erosión y transporte (Basile, 2018).

2.1. TIPOS DE DEPÓSITOS SEDIMENTARIOS

El transporte de sedimento por los ríos es un proceso continuo de la naturaleza, prueba de esto es la migración de los ríos, las partículas entran en movimiento generalmente las partículas de limo y arcilla entran en suspensión y las partículas de arena y grava ruedan y se deslizan en una capa delgada cerca del fondo llamada capa de fondo (Basile, 2018).

2.1.1. Depósitos de sedimento coluviales

Los sedimentos coluviales están presentes en climas áridos como secos, el mismo se forma por el material detrítico que cae por la acción de gravedad y se acumula formando taludes (pueden ser de roca o de tierra). Su descomposición es similar al material orgánico. El tamaño de los fragmentos se relaciona con la estructura de la roca parental (o roca madre de la cual empieza a formarse el suelo) (Basile, 2018).

2.1.2. Depósitos de sedimentos aluviales

Los sedimentos de aluviales son formados por los materiales detríticos transportados por el agua y depositados por una pérdida de competencia del flujo (disminución de velocidad) que son dejados por un río los cuales incluyen material fino (limo, arcilla) y material grueso (arena, grava, etc.) estos se encuentran en: 1) el cauce principal del río, 2) planicie aluvial depósitos durante inundaciones, 3) el fondo de lagos y embalses (Basile, 2018).

2.1.3. Depósitos de sedimentos eólicos

Los sedimentos eólicos han sido transportados por el viento, estos sedimentos están compuestos por arena muy fina, fina y limos que generalmente son muy permeables y erosionables (Basile, 2018).

2.1.4. Depósitos de sedimentos glaciares

Este tipo de material se denomina derrubios glaciares, la deposición de los detritos se produce con el derretimiento del hielo esta deriva acumulaciones detríticas sueltas que generalmente se denomina tills (sedimentos extremadamente heterogéneos de origen glaciario) (Basile, 2018).

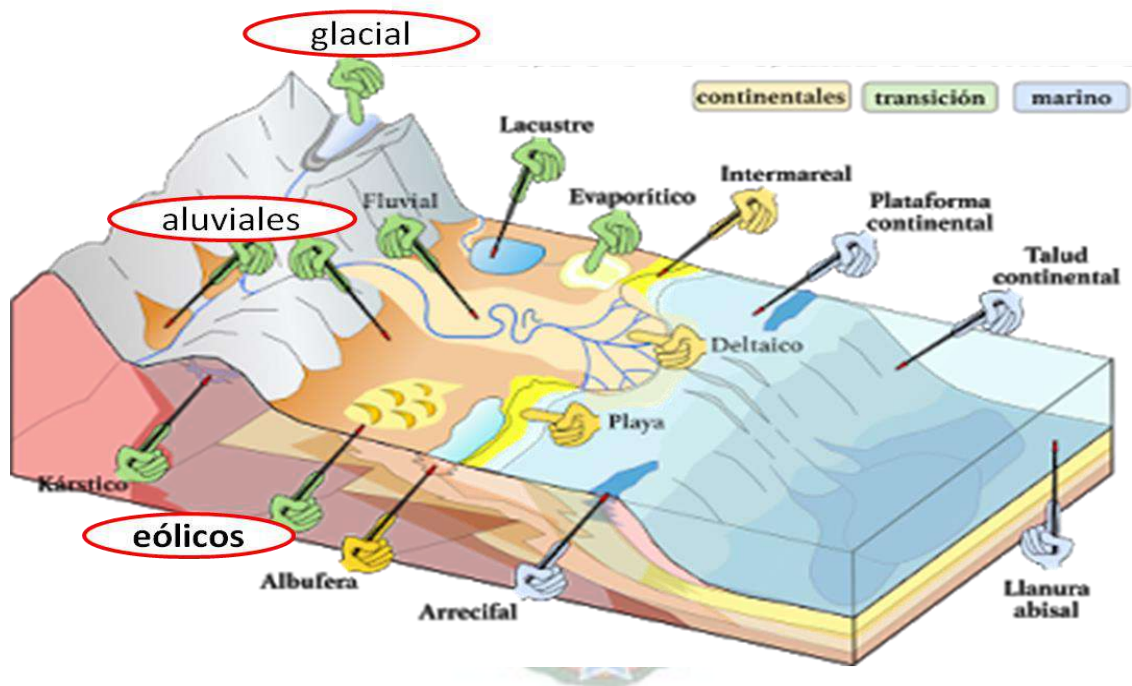


Figura 1. Depósitos sedimentarios

Fuente: <http://sedimentosagiupsm.blogspot.com/2018/03/ambientes-sedimentarios.html>

2.2. ELEMENTOS TRAZA

Los elementos que se han seleccionado para este análisis es porque pueden ser analizados en el Laboratorio de Hidroquímica de la UMSA, determinaremos las concentraciones en sedimento de un piezómetro elegido al azar, la identificación se lo realizara por la técnica

de espectrofotometría de absorción atómica a la flama. Estos elementos están presentes con la valencia II a excepción del hierro que está presente con valencia de III y el manganeso está presente con valencia de III y IV el Zn es más soluble en suelos ácidos (Bornemisza, 1990).

2.2.1. Cobre (Cu)

El Cu es un elemento que está presente como sulfuros y en una menor extensión en los silicatos de Fe-Mg, es también móvil en ambientes ácidos y oxidantes pero en menor proporción que el Zn, pero el Cu precipita fácilmente como sulfuro, carbonato e hidróxido. Los niveles tóxicos de Cu causan clorosis de Fe inducida y molestias en el metabolismo humano. La vida media del Cu esta entre 300 - 1500 años, los límites admisibles en Suiza para suelos superficiales 500 ppm y para la agencia del agua de Lyon en Francia para sedimento es de 26 ppm.

Tabla 1. Información básica del Cobre

Nombre	Cobre
Símbolo	Cu
Numero atómico	29
Estado de oxidación	+1, +2
Peso atómico relativo	63,546
Densidad a 20°C	8,92 g/cm ³
Punto de fusión	1083 °C
Punto de ebullición	2567 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹

Fuente: The history and use of our earth's chemical elements: Reference (Krebs, 2006)

2.2.1.1. Características

El cobre es resistente a los ácidos débiles, pero se disuelve en ácidos fuertes. Es maleable y dúctil, lo que permite moldearlo en diferentes formas como lingotes, tubos, alambre, varillas, láminas, polvo y monedas. Es un excelente conductor de electricidad y calor.

Resiste mejor la corrosión atmosférica que el hierro. Lo hace ideal para su uso en barcos, tuberías y moneda (Newton, 2010).

2.2.1.2. Efectos en la salud

El cobre es ligeramente móvil en la mayoría de las condiciones del sedimento, su disponibilidad tiende a aumentar y perdurar durante mucho más tiempo. Mucho de los compuestos de cobre son extremadamente tóxicos y venenosos; sin embargo, el cobre es un micronutriente necesario para la buena salud de las plantas, animales y humanos ya que es fundamental para la producción de algunas enzimas. El cobre se absorbe principalmente a través del tracto gastrointestinal, asimismo, por contacto y/o inhalación (Krebs, 2006).

La enfermedad más conocida por intoxicación por cobre es la enfermedad de Wilson, la cual afecta a aquellas personas que nacen sin la capacidad de eliminar el cobre de sus cuerpos. El cobre se deposita en todos los tejidos del organismo, principalmente en el cerebro, el hígado, los riñones y la córnea. Si no se trata adecuadamente puede ocasionar la muerte (Newton, 2010).

Y la deficiencia de cobre en los seres humanos, causa un crecimiento lento, anemia, pérdida de cabello y peso, trastornos del sistema nervioso, problemas cardiovasculares, entre otras disfunciones metabólicas. El síndrome Le Menke (causa enfermedades cerebrales y baja concentración de cobre en hígado y otros tejidos) es la enfermedad más conocida por la deficiencia de cobre (Kabata & Mukherjee, 2007).

2.2.2. Hierro (Fe)

Es el cuarto elemento más abundante con un 5% en la tierra muchos de los minerales de hierro son óxidos, en su mayoría son trivalentes. Por ser el hierro un elemento esencial que en ciertas condiciones de acidez es de baja disponibilidad, la deficiencia de hierro es bastante frecuente y los cultivos no lo extraen de manera eficiente. Rango dinámico utilizado para los análisis por espectrofotometría de absorción atómica. El límite permisible para el Fe es de 0,5-5 ppm.

2.2.2.1. Características

El hierro se disuelve en la mayoría de ácidos. Es un buen agente reductor que al estar en contacto con agua o aire húmedo, tiende a oxidarse, generando una capa de color rojizo en la superficie del metal (Fe_2O_3). Es dúctil, maleable y posee una alta resistencia lo que permite forjarlo en diferentes formas como varillas, alambres, láminas, lingotes, tubos, entre otros. Es un buen conductor de electricidad, calor y se magnetiza fácilmente por sus propiedades magnéticas que se pierden a altas temperaturas. El hierro es el único que puede ser templado con la finalidad de incrementar su dureza (Newton, 2010).

Tabla 2. Información básica del Hierro

Nombre	Hierro
Símbolo	Fe
Numero atómico	26
Estado de oxidación	+2. +3
Peso atómico relativo	55,845
Densidad a 20 °C	7,87 g/cm ³
Punto de fusión	1535 °C
Punto de ebullición	2750 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁶ 4s ²

Fuente: The history and use of our earth's chemical elements: references guide (Krebs, 2006).

2.2.2.2. Efectos en la salud

El hierro es un micronutriente esencial para el crecimiento y desarrollo de todos los organismos. El cuerpo humano necesita el hierro para producir proteínas hemoglobina y mioglobina, son las que se encargan de transportar y almacenar el oxígeno en las células de nuestro cuerpo. Una deficiencia de hierro puede causar serios problemas a la salud del ser humano. La enfermedad por deficiencia de hierro es la anemia, como resultado de la disminución de glóbulos rojos (Newton, 2010).

Un exceso de hierro en el organismo, ya sea por ingesta de sustancias que contienen hierro, provoca un deterioro de la mucosa gástrica e intestinal, riesgo de cáncer e infarto y

formación de tumores en los órganos del organismos. Una de las enfermedades más conocida por acumulación de hierro, es la hemocromatosis, esto provoca que el organismo absorba más de lo necesario la cantidad de hierro (Kabata & Mukherjee, 2007).

2.2.3.Manganeso (Mn)

Es uno de los elementos traza más abundante en la litósfera (0,40 – 0,15%). El Mn^{2+} reemplaza los cationes divalentes en silicatos Fe-Mn comunes y óxidos. La movilidad del Mn esta principalmente gobernada por las condiciones Eh – pH del medio ambiente, a la vez es incrementada por los complejos orgánicos. El Mn es un elemento esencial en el suelo por los micronutrientes para las plantas. El límite indicado por la agencia del agua de Lyon para sedimentos es de 341 ppm.

Tabla 3. Información básica del Manganeso

Nombre	Manganeso
Símbolo	Mn
Numero atómico	25
Estado de oxidación	+2, +3, +4, +6, +7
Peso atómico relativo	54,938
Densidad a 20 °C	7,44 g/cm ³
Punto de fusión	1244 °C
Punto de ebullición	1962 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ²

Fuente: The history and use of our earth's chemical elements: references guide (Krebs, 2006).

2.2.3.1. Características

El manganeso es resistente a los álcalis, es poco soluble en ácidos. Tiene propiedades magnéticas; sin embargo, no es tan magnético como el hierro. Se oxida lentamente con el aire húmedo para formar el dióxido de manganeso MnO_2 . Reacciona lentamente a bajas temperaturas mientras que en altas temperaturas reacciona rápidamente (Newton, 2010).

2.2.3.2. Efectos en la salud

El manganeso es un elemento nutricionalmente esencial para la buena salud en plantas y animales, al igual que tóxico. El manganeso forma partes múltiples enzimas del organismo y a la vez actúa como activador de las enzimas, controlando el metabolismo de los carbohidratos, aminoácidos y colesterol. La deficiencia del manganeso en el organismo, ocasiona desmineralización y pérdida de masa ósea, alteraciones en el sistema reproductor que dan lugar a la infertilidad, retraso del crecimiento y alteraciones en el metabolismo. (Newton, 2010).

Un exceso de manganeso en el organismo, ya sea por ingesta de alimentos y/o bebidas con un contenido alto de concentraciones de manganeso, o inhalación de polvos de manganeso, es un problema para la salud, como el deterioro de órganos vitales (hígado, pulmones y cerebro). Por tanto, el exceso es transportado directamente al cerebro porque el hígado ya no es capaz de metabolizarlo, causando problemas neurológicos una enfermedad parecida al Parkinson (magnetismo) (Kabata & Mukherjee, 2007).

2.2.4. Zinc (Zn)

Es el elemento presente con mayor magnitud de los minerales en forma de sulfuros aproximadamente un 60% y también se presenta en las rocas formando silicatos de Fe-Mg. El desgaste de las rocas produce iones móviles de Zn y es fácilmente absorbido por la arcilla, hierro acuoso y óxido de aluminio. La vida media del Zn como un contaminante está entre 70 – 500 años. El Zn en niveles altos produce disturbios en el metabolismo humano. El límite permitido de Zn para sedimento es de 94 ppm.

2.2.4.1. Características

El zinc es un metal anfótero por lo tanto puede disolverse en ácidos como en álcalis fuertes. Es un metal dúctil y maleable, capaz de ser moldeado en formas diferentes como varillas, alambres, láminas, tubos y polvo. Es buen conductor de electricidad y de calor. El zinc no reacciona con el aire seco, pero reacciona con el aire húmedo formando carbonato de zinc, también es capaz de formar una capa fina sobre la superficie evitando la corrosión del mismo (Krebs, 2006).

Tabla 4. Información básica del Zinc

Nombre	Zinc
Símbolo	Zn
Numero atómico	30
Estado de oxidación	+2
Peso atómico relativo	65,409
Densidad a 20 °C	7,14 g/cm ³
Punto de fusión	419,6 °C
Punto de ebullición	907 °C
Configuración electrónica	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

Fuente: The history and use of our earth's chemical elements: references guide (Krebs, 2006).

2.2.4.2. Efectos en la salud

El zinc es un micronutriente esencial para las plantas, animales y los seres humanos. Desempeña funciones metabólicas en el organismo, como en la síntesis de proteínas, carbohidratos y producción del ácido desoxirribonucleico (ADN), la deficiencia de zinc en los seres humanos provoca debilidad del sistema inmune, susceptibilidad a procesos infecciosos, infertilidad, retraso de crecimiento y alteraciones en el gusto, olfato y ceguera nocturna (Newton, 2010).

Un exceso de zinc puede tener un problema en la salud, este es provocado por la inhalación de vapores y/o partículas de zinc, la intoxicación por zinc causa dolores de estómago, sequedad en la garganta, debilidad, escalofríos, vómitos, fiebre y sangrado (Krebs, 2006) .

2.3. DIGESTIONES ÁCIDAS

La digestión ácida es un método tradicional utilizando diferentes tipos de preparación de las muestras para ser analizadas en forma líquida y ser analizadas por técnicas de espectrometría de absorción atómica, hay tipos de digestiones: vía húmeda que se basa en la descomposición de la materia orgánica de la muestra que será analizada en medio ácido y la vía seca que consiste en eliminar la materia orgánica de la muestra por calcinación, primero eliminar el agua, se carboniza el producto y finalmente se incinera en horno de

mufla (Valdes, 2018). En los siguientes párrafos se describirá mejor los métodos de digestión ácida.

2.3.1. Digestión tradicional (sistema abierto)

Es un método utilizado para la preparación de muestras, consiste en el tratamiento de una muestra sólida (sedimento) y por medio de un ataque de ácidos a la muestra para una completa disolución completa de los elementos traza, reduciendo así la presencia de materia orgánica. En algunos casos este método reduce al máximo la manipulación y los tiempos de proceso, con el fin de asegurar una simple digestión, reproducible y segura. (Valdes, 2018).

Ventaja:

- Que los ácidos utilizados son bastantes efectivos para disolver los metales pesados (HNO_3 , HClO_4).

Desventajas:

- Un método lento (varia de horas a días)
- Perdida de elementos volátiles de la muestra
- Perdida de ácidos
- No poder controlar la temperatura de reacción
- Contaminación de la muestra
- Contaminación del medio ambiente

2.3.2. Digestión ácida asistida por microondas (sistema cerrado)

El horno microondas es un sistema cerrado lo que hace un sistema donde no hay pérdidas de elementos volátiles. El equipo es un sistema asistido por microondas versátil y modular para la preparación de muestras. Este posee rotores que hacen posible una disgregación rápida e integral de las muestras orgánicas e inorgánicas (Vazquez, 2015).

Al someter a las muestras a altas presiones y temperaturas dentro de un sistema cerrado alcanza temperaturas que no se obtiene con el método de digestión tradicional (sistema abierto) y puede haber pérdidas de los elementos volátiles como el B, Cr, Hg, As y Se. Es

un proceso especial térmico, la extracción se puede realizar en un recipiente cerrado a alta presión y a una temperatura elevada (Vazquez, 2015).

La presión dentro del recipiente cerrado se incrementa debido al aumento de la presión de vapor de los reactivos al elevarse la temperatura con este se produce la degradación parcial o total de la muestra. La interacción de la radiación de microondas con la muestra y los reactivos produce la interacción de los iones y da lugar a la migración iónica. Además, provoca la rotación dipolar, motivos por los cuales se consigue un rápido calentamiento de la mezcla dando como resultado la elevada eficacia en la descomposición de la muestra (Lafuente, 2017).

El horno microondas puede realizar la digestión para cantidades de muestras de hasta 10 g, con elevadas concentraciones del elemento a determinar. Además, el horno microondas permite tanto el control de presión como el de potencia, todas ellas en función del tiempo (Valdes, 2018).

Cabe destacar que estos parámetros se programan en el dispositivo de acuerdo a los puntos de ebullición de la mezcla de ácidos o ácido utilizado. Por tanto, esta metodología presenta multitud de ventajas frente al proceso de digestión mediante ácidos en vaso abierto. Por un lado, se encuentra la optimización de la transferencia de calor, que lleva asociada a una reducción considerable en los tiempos necesarios para llevar a cabo una reacción. Por otro lado, la cantidad de reactivo que se requiere es menor, lo cual trae consigo un menor costo de operación y servicio ya que no precisan la continua supervisión del analista (Lafuente, 2017).

Ventajas:

- Un método rápido
- Reduce la contaminación del ambiente
- Convierte las muestras en soluciones acuosas
- Destruye la materia orgánica
- Repetibilidad de métodos
- Control de presión, temperatura

- Es aplicado a diferentes áreas como son: aceites, ambiental, alimentos, agricultura, biología, metalurgia, minerales, plásticos.

Desventajas:

- No tiene interacción con sustancias no polares
- Precaución al utilizar los ácidos como: perclórico, sulfúrico y fosfórico
- Para muestras con materia orgánica limita el peso de muestra a 0,5 g
- Uso de recipientes de teflón

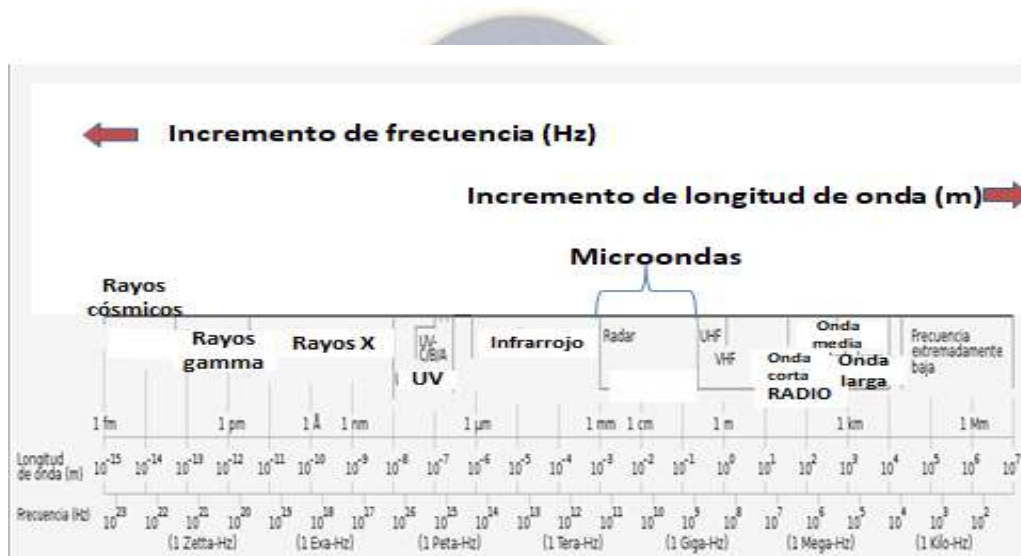


Figura 2. Ondas microondas (Valdes, 2018)

Las microondas están dentro de una gama de frecuencia de 300 MHz que son radiaciones electromagnéticas que pertenecen a la categoría de radiaciones no ionizantes. La energía de microondas proporciona una importante mejora en la calidad del proceso el sistema de calentamiento se convierte directamente la energía eléctrica en calor sobre el material, se da directamente en las moléculas del interior del medio, una disolución o un medio de reacción este tratamiento térmico es mucho más eficaz, donde el calor se transmite por conducción desde el exterior hacia el interior del material. Principales características; frecuencia, potencia e intensidad (Vazquez, 2015).

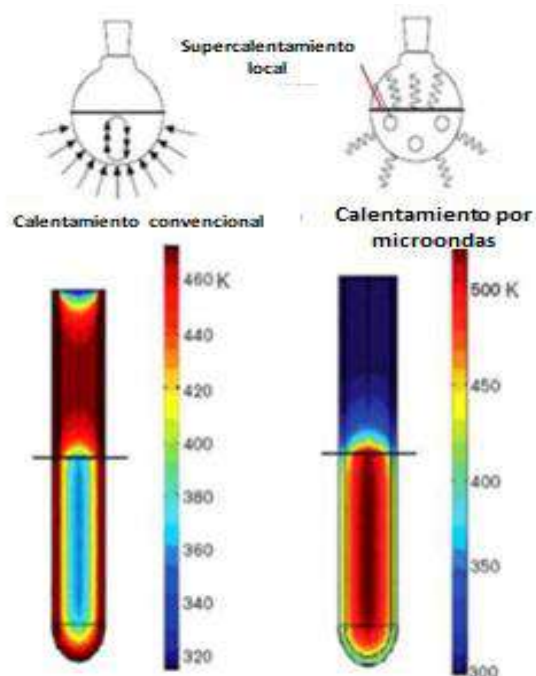


Figura 3. Propagación de la temperatura según el tipo de calentamiento (Valdes, 2018)

Uno de los procedimientos estándares en la preparación de muestras para el análisis elemental en química analítica es la digestión por microondas, es un sistema cerrado donde la muestra es calentada en vasos junto con los ácidos requeridos para cada muestra tratada, la temperatura produce la degradación parcial o completa de la muestra los reactivos más utilizados para la mineralización de las muestras en el horno de microondas son: ácido nítrico, ácido clorhídrico, y agua oxigenada dependiendo de la muestra (Valdes, 2018).

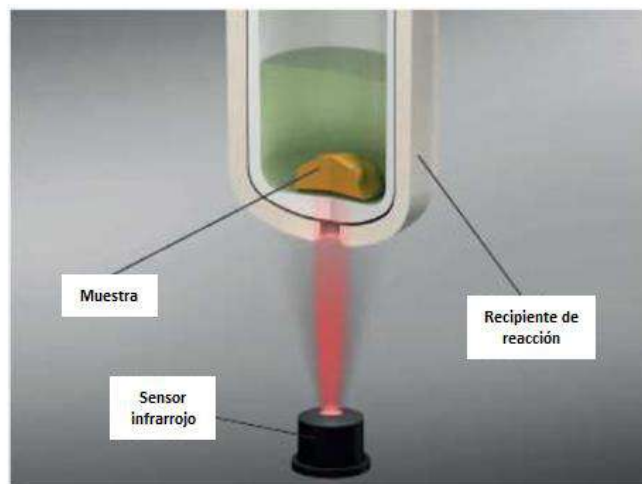


Figura 4. Interior del vaso en el microondas (Valdes, 2018)

Por otra parte en el horno microondas tiene posiciones para los vasos de digestión, para asegurar una temperatura uniforme en todos los recipientes, estos deberán ser posicionados correctamente en función del número de recipientes que se utilicen en la digestión, se colocaran simétricamente. En la figura 5 se muestra la correcta posición de los vasos para proceder con la digestión en el microondas (Vazquez, 2015).

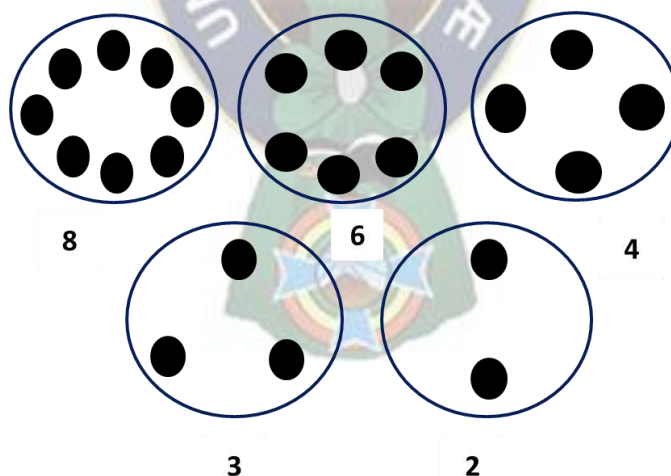


Figura 5. Posición correcta de los vasos en el microondas

2.4. ÁCIDOS PARA UNA DIGESTIÓN ÁCIDA

Para la digestión ácida que es un método utilizado para la preparación de muestras. Es necesario el uso de ácidos de concentraciones variables, los más usados para este método

son el ácido nítrico HNO_3 y el ácido clorhídrico HCl para producir una digestión ácida lo suficientemente agresiva para lograr una digestión completa. Con el objetivo de la descomposición total de los analitos de la muestra evitando pérdidas tanto de las muestras como de los analitos, se utiliza este método para reducir interferencias y convertir los analitos a una forma en que se puedan analizar mediante la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (Vazquez, 2015).

Cabe destacar que el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el agua oxigenada son los ácidos de mayor utilidad en las digestiones de muestras ambiental, sedimentos o lodos, para algunas matrices más complicadas las cuales contengan elementos como el Si y el Al se hará el uso de HF para completar la digestión (Valdes, 2018).

2.4.1. Ácido Nítrico (HNO_3)

Es un ácido oxidante que disuelve la mayoría de los metales formando nitratos solubles. Es un ácido muy fuerte de manera concentrada. Este es el más común para la oxidación de matrices orgánicas y suele ser un ácido muy fuerte combinado con ácidos complejantes tales como el ácido clorhídrico, además si se somete a temperaturas mayores a 100°C su poder oxidante aumenta (Vazquez, 2015).

2.4.2. Ácido Clorhídrico (HCl)

El ácido clorhídrico, es capaz de ceder iones de hidrogeno y también el cloruro a su diluyente, es sumamente ácido su pH es inferior a uno la capacidad del cloro para captar hidrogeniones le otorga la definición de base (Valdes, 2018) . Ácido no oxidante con débiles propiedades reductoras. Algunos metales como Au, Cd, Fe, Sn pueden disolverse el ácido clorhídrico puede disolver metales formando iones metálicos oxidados, tejidos orgánicos o incluso sales y minerales. En Disolución se acelera por la adición de otros ácidos. El más comúnmente usado es: agua regia (HNO_3 y HCl) (Vazquez, 2015).

2.4.3. Ácido Fluorhídrico (HF)

El ácido fluorhídrico, se usa especialmente para la descomposición de minerales y rocas de silicatos es un compuesto químico altamente peligroso, corrosivo de olor agudo y penetrante. Para alcanzar un óptimo análisis, se elimina por evaporación conocidos como

sulfúrico o perclórico debido a que el ion fluoruro reacciona con varios cationes y da lugar a complejos con alta estabilidad que luego interfieren en la determinación de cationes (Vazquez, 2015).

2.4.4. Ácido Perclórico (HClO₄)

El ácido perclórico es uno de los ácidos minerales más fuertes que existen posee una propiedad oxidante muy fuerte, actúa como un agente oxidante atacando aleaciones de hierro, debido a su elevado potencial que es explosivo por naturaleza se ha de trabajar cuidadosamente. Pero el ácido frío no es explosivo si lo someten a elevadas temperaturas en contacto con materiales orgánicos o inorgánicos (Vazquez, 2015).

2.4.5. Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)

El ácido sulfúrico, es un compuesto efectivo como disolvente para metales y aleaciones fuertes y oxidan a una temperatura cercana a 340°C. Queda claro que el ácido sulfúrico es un elemento toxico, capaz de corroer materia orgánica con rapidez (Vazquez, 2015).

2.4.6. Mezclas Oxidantes

Una de las mezclas oxidantes más usada para digestiones ácidas es el agua regia que consiste en HNO₃ y HCl concentrado (3:1), esta mezcla incrementa su efectividad en adición de peróxido de hidrogeno o bromo para acelerar la oxidación de materiales orgánicos en la muestra (Vazquez, 2015).

2.5. TÉCNICA PARA EL ANÁLISIS DE ELEMENTOS TRAZA

La técnica más utilizada para el análisis para determinar elementos traza en extracto de sedimento y suelo contaminados es la espectrofotometría. La espectrofotometría atómica se encarga de medir la radiación electromagnética absorbida o emitida por átomos libres del elemento de interés cuando sus electrodos experimentan transiciones entre niveles de energía atómica. Durante este análisis el átomo del elemento absorbe la energía en forma de fotones, provocando que sus electrones se promuevan a un estado excitado. Así como en la

emisión atómica, los electrones que se encuentran en un estado excitado emiten el exceso de energía en forma de fotones (Herrera J. , Rodriguez, Coto, Salgado, & Borbon, 2013).

2.5.1. Espectroscopia de Absorción Atómica (AAS)

La espectrometría de absorción atómica (AAS), es una técnica que por medio de la radiación absorbido por el elemento traza de interés, permite medir la cantidad de este en determinadas muestras. Este método lee los espectros electromagnéticos producido por una lámpara de cátodo hueco, la solución de la muestra es aspirada hacia el interior de la llama y dispersada formando una niebla de gotas que se evaporan en la llama en forma de sal seca que se convierte en vapor, la cual se disocia en átomos del elemento que se desea determinar (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

2.6. COMPONENTES DE UN ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA

Una espectrometría de absorción atómica de flama consta de los siguientes componentes:

2.6.1. Fuente de radiación

Origina una banda ancha de intensidad adecuada y estabilidad suficiente durante tiempos prolongados. Utilizando lámpara de cátodo hueco (constituida por un cátodo metálico) es capaz de emitir radiaciones de las mismas longitudes de onda y los absorben los átomos del elemento que se quiere analizar (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

2.6.2. Sistema nebulizador-atomizador

Ambos suelen estar integrados en uno, la disolución de la muestra es aspirada y dirigida como una nube de átomos hacia la flama (atomizador) en donde se forman los átomos en estado fundamental. Y para obtener la flama se requiere de un combustible como el acetileno y oxidante seria el aire (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

2.6.3. Monocromador

En general dispone de una rendija que limita la radiación producida por la fuente para que pase la luz a través de un sistema óptico para que pase la longitud de onda seleccionada

pasa por un prisma o rejilla de difracción y la rendija de salida selecciona la longitud de onda con la cual se desea iluminar la muestra (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

2.6.4. Detector

Puede estar diseñado con fotoceldas, fototubos, fotodiodos o fotomultiplicadores, depende de la sensibilidad, de los rangos de la longitud de onda y velocidad. El detector detecta la energía (luz) emitida por la muestra y se convierte una señal eléctrica (procesada y amplificada) y así ser interpretada por el analista de maneras diferentes como las absorbancia de cada muestra que se analice (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

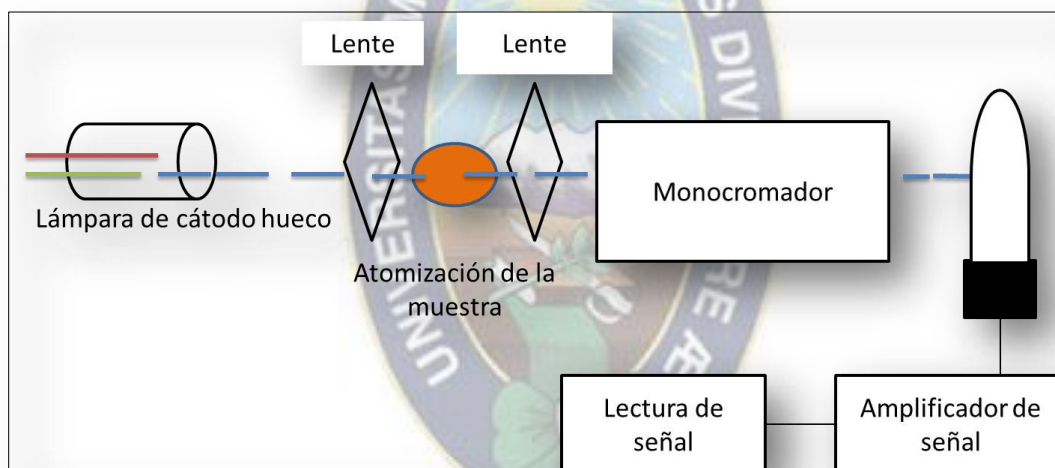


Figura 6. Esquema general de un espectrofotómetro de AAS (Skoog et al., 1992)

La técnica analítica cuantitativa denominada espectrometría de absorción atómica se basa en estos tres principios (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

- 1) Todos los átomos pueden absorber luz.
- 2) La longitud de onda a la cual la luz es absorbida es específica para un elemento químico particular.
- 3) La cantidad de luz absorbida es proporcional a la concentración de los átomos absorbentes.

Las interferencias que pueden ocurrir en este método son la disociación incompleta o por reacciones espontáneas de los átomos libres o que hay pérdida de los elementos volátiles (Zarate & Bernal, 2014).

La AAS es conveniente para estudios (análisis) de un elemento determinado como Cu, Fe, Mn y Zn para determinar las concentraciones ya sean altas o bajas concentraciones dependiendo en que rango de masa este cada elemento, ya que provocan efectos negativos en la salud de los seres vivos.

2.6.5. Componentes de un Espectrómetro de Absorción Atómica

Un espectrómetro de absorción atómica es un instrumento en el cual estos principios se aplican al análisis cuantitativo práctico, este consiste en (Herrera T. , Fundamentos de analisis por absorcion atomica, 2003).

- La lámpara de cátodo hueco emitirá la luz, para generar nube de átomos cada elemento consta de una longitud de onda característica del elemento a analizar.
- Un atomizador para crear una población de átomos a analizar.
- Un monocromador para filtrar luz a la longitud de onda característica.
- Un sistema óptico para dirigir a la luz desde la fuente a través de la población de átomos y hacia el monocromador.
- Un dispositivo sensible a la luz.
- Dispositivos electrónicos que midan la respuesta del detector y traduzcan esta respuesta en mediciones analíticas útiles.
- Un nebulizador, que por aspiración de la muestra líquida, forma pequeñas gotas para una atomización más eficiente.
- Por último, se requiere de un sistema de lectura en el cual la señal de intensidad de corriente, sea convertida a una señal que el operario interpretara (ejemplo: transmitancia o absorbancia). Este sistema de lectura, puede ser una escala de aguja, una escala de dígitos, un graficador, una serie de datos que pueden ser procesados a su vez por una computadora.

2.6.6. Lámpara de cátodo hueco (LCH)

La lámpara de cátodo hueco es un excelente fuente de línea brillante para la mayoría de los elementos determinada por absorción atómica, la lámpara está construida con frecuencia es un cilindro vaciado del metal cuyo espectro es producido por el metal. El ánodo y el cátodo están sellados, es un cilindro de vidrio normalmente lleno de Neón o Argón a baja presión al extremo del cilindro de vidrio es una ventana transparente a la radiación emitida ((Beaty & Kerber, 1993)

Las lámparas de cátodo hueco tienen una vida útil limitada adsorción de átomos de gas de relleno las superficies internas de la lámpara son la causa principal de la falta de la lámpara como llenar la presión de gas disminuye de la pulverización catódica y la excitación de los átomos metálicos pulverizados, también disminuye la intensidad de la emisión de la lámpara para prolongar el hueco la vida útil de la lámpara de cátodo, algunos fabricantes producen con volúmenes internos más grandes así esté disponible con un mayor suministro de gas de llenado a la presión óptima ((Beaty & Kerber, 1993).

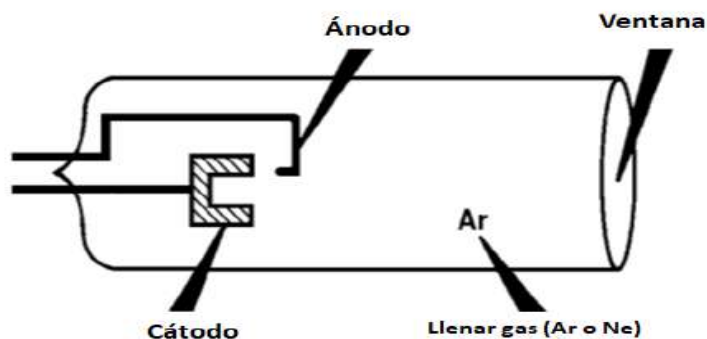


Figura 7. Lámpara de cátodo hueco (Beaty and Kerber)

Cuando un potencial eléctrico es aplicado entre el ánodo y el cátodo es el proceso de emisión que se ilustra en la figura 7, algunos átomos de gas relleno están ionizados los iones de gas de llenado cargado positivamente aceleran a través del campo eléctrico para colisionar con el cátodo cargado negativamente y desalojar átomos metálicos individuales es un proceso llamado “sputtering”. Los átomos metálicos salpicados son excitados a una

emisión estado a través de una transferencia de energía cinética por impacto con iones de gas de relleno ((Beaty & Kerber, 1993).

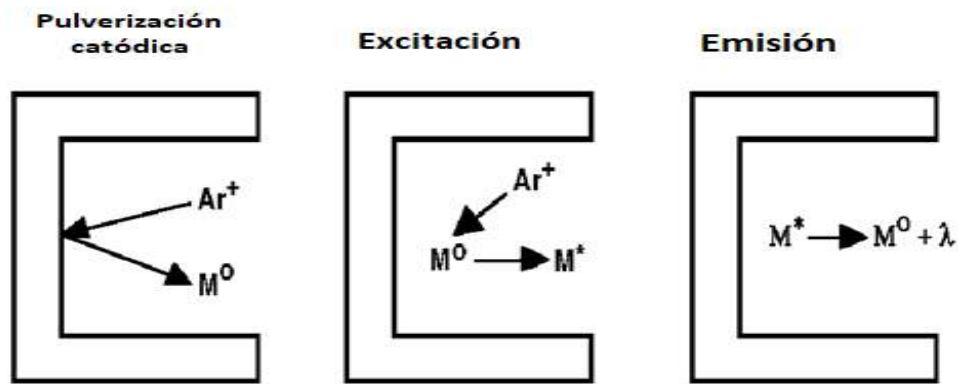


Figura 8. Potencial eléctrico aplicado entre el ánodo y cátodo (Beaty & Kerber)

2.6.7. Quemador

Sistema de premezcla de quemador, la celda de muestra o atomizador del espectrómetro debe producir el estado fundamental átomos necesarios para que ocurra la absorción atómica implica la aplicación de energía térmica para romper los enlaces que mantienen unidos a los átomos como moléculas, la figura 9 muestra las piezas de un sistema de quemador de absorción atómica. Existen varias alternativas para el atomizador de muestra más rutinario y ampliamente aplicado es la llama ((Beaty & Kerber, 1993).

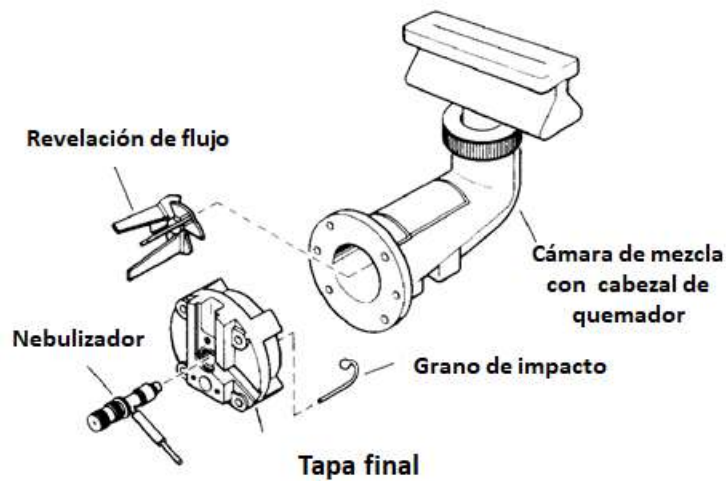


Figura 9. Piezas de un quemador de absorción atómica FAAS (Beaty and Kerber)

2.6.8. Nebulizador

El nebulizador es donde ocurre la premezcla, la solución de muestra se aspira a través de ella y se rocía como un aerosol fino en la cámara de mezcla. Aquí la muestra de aerosol se mezcla con combustible y gas oxidante y transportado a la cabeza del quemador, dónde la combustión y la muestra se produce la atomización. Entra por el brazo del nebulizador mezcla y oxidante en el quemador la cámara elimina la necesidad de tener combustible/oxidante en las líneas de gas. Además de las líneas separadas de combustible y oxidante, es ventajoso tener una entrada auxiliar de oxidante directamente en la cámara de mezcla. Esto permite que los ajustes de flujo de oxidante se realicen a través de la línea auxiliar mientras que el flujo a través del nebulizador permanece constante. Por lo tanto, para un sistema de quemador con una línea de oxidante auxiliar la tasa de absorción de la muestra es independiente de la condición de la llama ((Beaty & Kerber, 1993) La muestra de aerosol está compuesta de gotas de varios tamaños a medida que se rocía en la cámara de mezcla, al entrar en la llama el agua en estas gotas se vaporiza y el material sólido restante también debe ser vaporizado los enlaces deben romperse para crear átomos libres en estado fundamental. Donde la gotita inicial es de tamaño grande el proceso de vaporización y atomización de la muestra es más difícil de completar en el corto tiempo en que la muestra está expuesta a la llama ((Beaty & Kerber, 1993).

2.7. ANÁLISIS CUANTITATIVO POR AAS

La técnica de espectrometría de absorción atómica por flama, requiere de una muestra líquida y sea aspirada, aerolizada mezclada con gases combustibles como el acetileno, aire o acetileno y óxido nítrico. La mezcla es ionizada en una flama cuya temperatura oscila desde 2100 a 2800°C (Herrera T. , Fundamentos de análisis por absorción atómica, 2003).

Para la cuantificación de cada analito es necesario construir las curvas de calibración aprovechando la relación lineal que forma la concentración y la absorbancia de cada analito presente en la muestra, utilizando patrones de concentraciones conocidas (Zarate & Bernal, 2014).

2.7.1. Interferencias de espectroscopia de absorción atómica

La influencia que ejerce la matriz de la muestra sobre el analito que se pretende analizar y las diferentes interferencias se muestran a continuación:

- **Interferencia física**
Efectos causados por las propiedades físicas de la muestra en disolución.
- **Interferencias espectrales**
Producida por radiaciones que alcanzan al detector a una longitud de onda muy próxima del elemento que se investiga.
- **Interferencias químicas**
Influencia que ejerce unos elementos sobre otros por formar, entre compuestos estables.
- **Interferencias por efecto de matriz**
Debida a la influencia que tiene el entorno que rodea a los átomos en estado fundamental que se pretende analizar.
- **Interferencias por absorción inespecíficas**
Se presenta un aumento de la señal originando por la dispersión de las radiaciones de la lámpara.
- **Interferencias por ionización**
Debida a que parte de los átomos pasan al estado excitado.

2.8. MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADO

Un material de referencia según la guía ISO 30 (Guide 30, 1992) es un material o sustancia que tiene una o varias de sus propiedades suficientemente bien establecidas para calibrar un aparato o instrumento, validar un método analítico, o asignar valores a un material o sistema.

La principal diferencia entre un Material de Referencia (MR); Material suficientemente homogéneo y estable con respecto a propiedades específicas, establecido como apto para su uso previsto en una medición o en un examen de propiedades cualitativas y un Material de Referencia Certificada (MRC); Material de referencia acompañado por la documentación emitida por un organismo autorizado, que proporciona uno o varios valores de propiedades específicas, con incertidumbres y trazabilidades asociadas, empleando procedimientos válidos. Por lo tanto, un MRC es un material parecido a las muestras reales que estamos analizando en un laboratorio (Guide 30, 1992).

Los datos químicos de alta confiabilidad para un material específico se caracterizan por mostrar los atributos verdaderos, certeros, consistentes, probados y seguros. (Valcárcel, 1999). La composición verdadera del MRC generalmente no es accesible para el analista, además el manejo de un MRC es de importancia al realizar un análisis de laboratorio, en el cual se involucran la incertidumbre, trazabilidad, calibración, estándares y reproducibilidad (Kane & Potts, 2002).

Los MRC se utilizan ampliamente como patrones de medición de cantidad de sustancia y de otras magnitudes químicas y físicas. También es indispensable que sea trazable al Sistema Internacional de Unidades (SI) con el fin de que el uso del MRC en los laboratorios de ensayo nos permita las mediciones altamente confiables, a bajo costo y referidas (trazables) al SI (Valcarcel, Rios, & Maier, 1999).

2.8.1. Propiedades de los materiales de referencia certificados

Un material para que sea considerado como un MRC tiene que cumplir algunos requisitos, las más importantes son:

2.8.1.1. Trazabilidad

El MRC debe ser trazable a patrones de referencia nacionales e internacionales. Aunque no existe un procedimiento para asegurar la trazabilidad en un MRC. Pero exige la utilización de varios métodos independientes, es decir que se encuentre el valor de la propiedad que se desee certificar (Rui, 2004).

2.8.1.2. Homogeneidad

Es un requisito indispensable lo que significa que un MRC presentara el mismo valor de la propiedad certificada dentro de una misma unidad. Claro está que los líquidos y gases presentan menos problemas de homogeneidad, pero para los sólidos es difícil encontrar un material de referencia certificados en el mercado (Rui, 2004).

2.8.1.3. Estabilidad

El MRC debe ser estable durante el envío y se debe conocer cuánto tiempo permanecerá estable desde su recepción hasta que el habrá el material (ISO, 2000a). La estabilidad del MRC se refiere tanto a las propiedades certificadas como la matriz, pero pueden verse afectados por distintos factores como la luz, temperatura o la exposición a la atmósfera (ISO, 2000b) (Rui, 2004).

2.8.1.4. Similitud con las muestras reales

El MRC es lo más parecido posible tanto en la matriz como el valor de la propiedad a determinar. Como un MRC que sea semejante o exactamente a las muestras es imposible de encontrar, pero podemos utilizar un MRC parecido (Rui, 2004).

2.8.1.5. Incertidumbre

El nivel de incertidumbre asociado al MRC informa de la calidad de un material de referencia. Es importante que el usuario verifique que la incertidumbre de un MRC se propaga al valor deseado, resultado del análisis en el laboratorio utilizando dicho MRC (Rui, 2004).

2.9. ANÁLISIS ESTADÍSTICOS

Los parámetros estadísticos para la interpretación de los resultados están dados por las siguientes ecuaciones:

2.9.1. Promedio o media

Es un estadístico cuantitativo el cual deriva de un conjunto de datos de una muestra. El objetivo de la media es estimar o inferir características de una determinada población, fijando así, un modelo estadístico. La media se calcula según la ecuación 1 (Garcia, 2012).

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n} \quad (\text{Ec. 1})$$

Dónde:

x: suma de los datos de la muestra

n: número total de elemento de la muestra

2.9.2. Desviación estándar

La desviación típica o desviación estándar es una medida de dispersión para variables de razón (variables cuantitativas o cantidades racionales) y de intervalo. Se define como la raíz cuadrada de la varianza de la variable y se expresa de la siguiente forma ilustrada en la ecuación 2 (Garcia, 2012).

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}} \quad (\text{Ec. 2})$$

Dónde:

x: valor de la variable

\bar{x} : Media aritmética

n: tamaño de la muestra

2.9.3. Varianza

La varianza es una medida de qué tan disperso es un conjunto de datos que ostenta una variable aleatoria respecto a su esperanza. Si la varianza es pequeña, significa que los

valores del conjunto están bastante agrupados. Si la varianza es grande, significa que los números están más dispersos ecuación 3 (Garcia, 2012).

$$S^2 = \frac{\sum(x - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (\text{Ec. 3})$$

Dónde:

x: valor de la variable

\bar{x} : Media aritmética

n: tamaño de la muestra

2.9.4. Exactitud

Es el grado de concordancia entre el valor medido y el valor real o esperado. La exactitud se determina analizando varias muestras con el analito de interés dentro de un intervalo de concentración y se hace por triplicado o más replicas. Luego se hace un análisis estadístico (t de Student) para determinar la distribución de los datos. Si los resultados están dentro del criterio de aceptación, se debe determinar el intervalo de confianza ecuación 4 (Garcia, 2012).

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{S / \sqrt{n}} \quad (\text{Ec. 4})$$

Dónde:

\bar{x} = Promedio de los resultados de recuperación de n muestras independientes

S/\sqrt{n} = Error estándar o error experimental

2.9.5. Distribución t de Student

Esta prueba permite comparar las medias de dos grupo de datos y determinar si entre estos parámetros la diferencia es estadísticamente significativo. Se determina el valor t de Student experimental, este valor posteriormente se compara con el llamado valor crítico, este valor se obtiene de la tabla de t-Student para un determinado porcentaje de confiabilidad (normalmente se utiliza el 95% de confianza, es decir, un valor α de 0,05). Si

no existen diferencias significativas entre 2 grupos, la t calculada debería ser inferior al t crítico (o conocido también como t de tabla).

Para la aplicación de este estadístico es necesario realizar previamente el test F para ver la homogeneidad de los datos, ya que condiciona la fórmula empleada en el cálculo de test t de Student. Si el resultado test F da como resultado que las varianzas no son significativamente diferentes se toma en cuenta para el cálculo el factor de varianzas conjunta. A continuación se presentan las ecuaciones de t de Student para varianzas homogéneas en la ecuación 5 y las de varianzas conjuntas en la ecuación 6 (Garcia, 2012).

$$t_{\text{cal}} = \frac{|\bar{x}_a - \bar{x}_b|}{S_{x1x2} \sqrt{\frac{1}{n_a} + \frac{1}{n_b}}} \quad (\text{Ec. 5})$$

$$S_{x1x2} = \sqrt{\frac{(n_a - 1)S_a^2 + (n_b - 1)S_b^2}{(n_a + n_b - 2)}} \quad (\text{Ec. 6})$$

2.10. CURVA DE CALIBRACIÓN

La curva de calibración es un método muy utilizado en química analítica para determinar la concentración de una sustancia (analito) en una muestra desconocida, sobre todo en disoluciones. El método se basa en la relación proporcional entre la concentración y una determinada señal analítica (propiedad). Conociendo esta relación, será posible conocer la concentración en una muestra dada mediante la medida de esa señal. La relación concentración – señal se suele representar en una gráfica a la que se le conoce como curva de calibración o curva de calibrado (Figura 10).

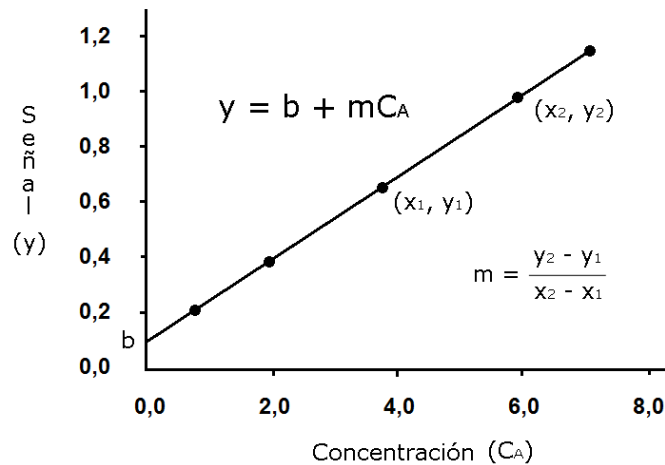


Figura 10. Curva de calibración de la Ley de Beer

Fuente: curiosoando – www.curiosoando.com

2.10.1. Coeficiente de correlación (r)

El coeficiente de correlación indica el grado de relación entre x e y, se considera como aceptable si el valor entregado de coeficiente de correlación es próximo a 1, mientras más próximo, mayor será la correlación y relación lineal. De igual modo, cuando se habla de coeficiente de determinación (r^2) considerándose un valor óptimo un 0,999 como criterio de aceptación para un análisis químico.

2.11. ANOVA

El análisis de varianza (ANOVA) es la técnica central en el análisis de datos experimentales. La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento. En el caso del diseño completamente al azar (DCA) se separa la variabilidad debida a los tratamientos y debida al error. Cuando la primera predomina sobre la segunda, es cuando se concluye que los tratamientos tienen efecto (Figura 11 b), o dicho de otra manera, las medias son diferentes. Cuando los tratamientos no dominan contribuye igual o menos que el error, por lo que se concluye que las medias son iguales (Figura 11 a). Antes de comenzar con el análisis del

DCA se introduce alguna notación que simplifica la escritura de las expresiones involucradas en dicho análisis (Gutierrez & De la Vara, 2008).

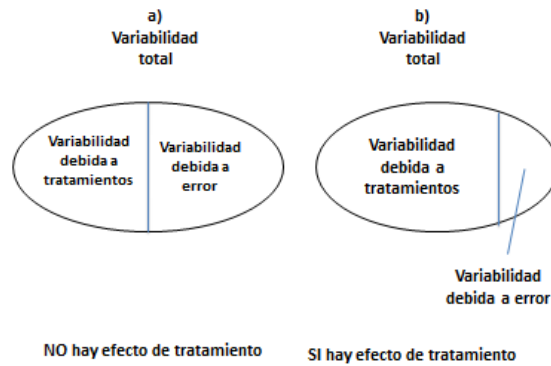


Figura 11. Variación total en sus componentes en un DCA



CAPÍTULO III



3. UBICACIÓN GEOGRÁFICA Y PUNTO DE MUESTREO

Las muestras para el estudio fueron obtenidas por el proyecto Polución y Biorremediación Acuática UMSA-ASDI (2015) de la Cuenca Katari Bajo; sin embargo, los análisis de parámetros fisicoquímicos fueron realizados Laboratorio de Hidroquímica del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ).

3.1. UBICACIÓN Y ACCESO AL ÁREA DE ESTUDIO

El área de estudio se encuentra ubicada en la zona baja de la cuenca Katari del departamento de La Paz, entre las regiones de la población de Tambillo y la Bahía de Cohana, el acceso a la zona es mediante el tramo carretero: El Alto - Laja Desaguadero y El Alto - Pucarani (Quino Lima, y otros, 2019).

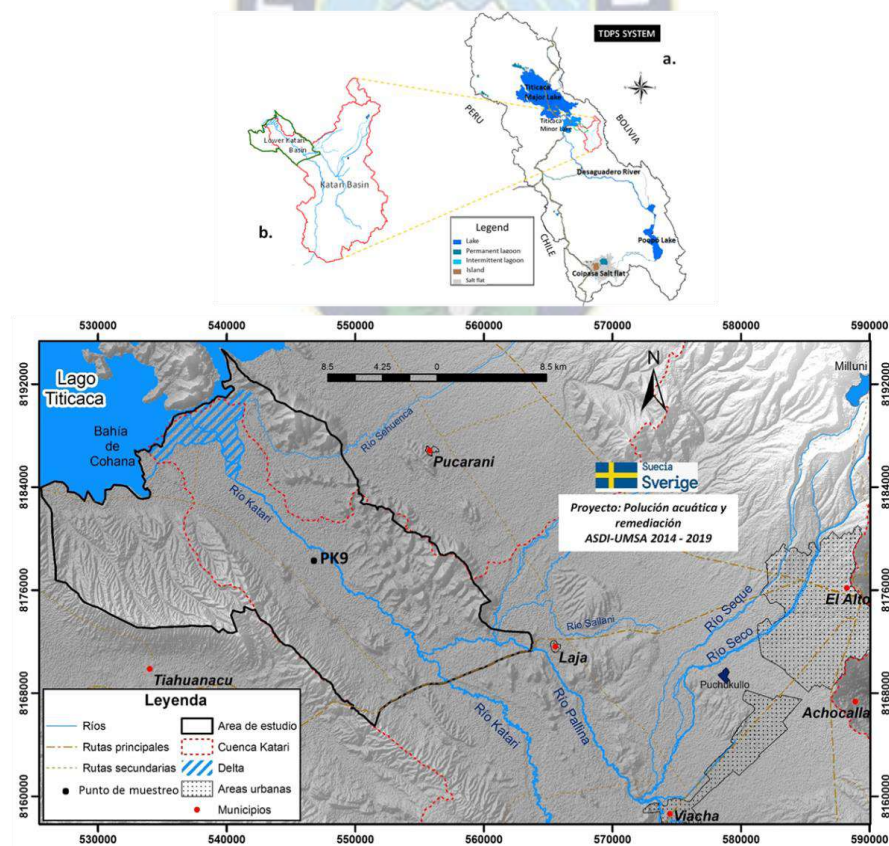


Figura 12. Área de estudio cuenca Katari Bajo
Elaborado por PhD. Israel Quino

3.2. UBICACIÓN DE LA RED DE POZO DE MONITOREO

El muestreo ha sido realizado en la Cuenca Katari Bajo del Altiplano Boliviano a través del proyecto Polución y Bioremediación Acuática UMSA-ASDI (2015), donde los pozos de sondeo (piezómetros) fueron ubicados en la zona que comprende las poblaciones de Pujri, a Catavi y Mucuña (Blanco Coariti, 2015). Para la optimización del método de digestión ácida y determinación de la concentración de elementos traza en sedimentos se ha tomado una muestra al azar de un total de 19 pozos de monitoreo.

Tabla 5. Ubicación del punto de muestreo (PK9)

Código Piezómetro	Lugar	X	Y	Nivel freático durante la perforación (m)	Prof. Perforada (m)
PK9	Calería	548284	8178288	1,90	4,00

3.2.1. Técnica de muestreo

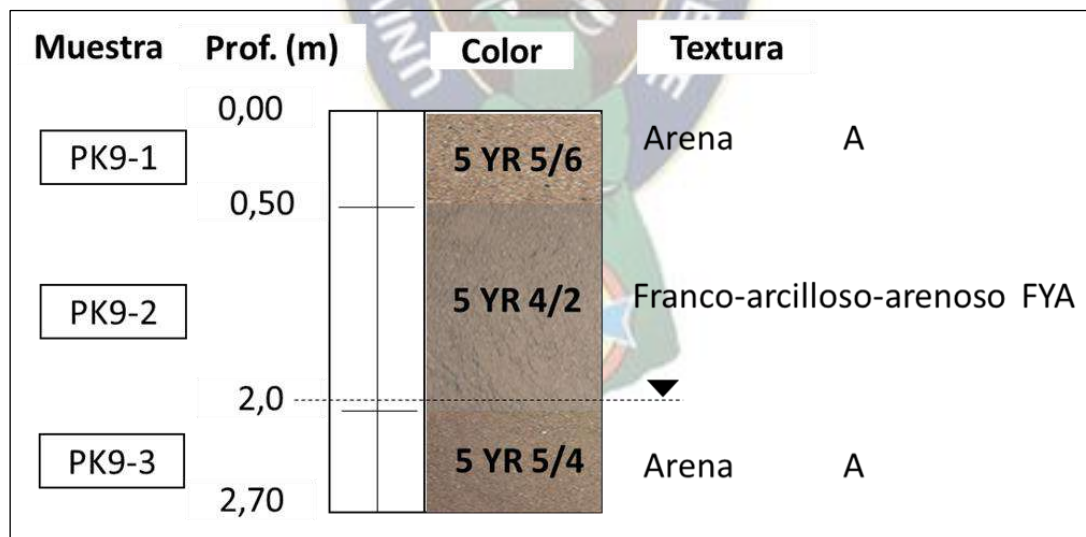


Figura 13. Pozo de monitoreo (piezómetro PK-9) seleccionado al azar

Fuente: Elaboración propia

La perforación de los pozos se realizó en forma manual con el mecanismo de giro y presión mediante Augers de 3 pulgadas, registrando el nivel freático del agua subterránea y el perfil litológico durante la extracción del sedimento (Blanco Coariti, 2015). La toma de muestra fue realizada a diferentes profundidades (0 - 0,5) m, (0,5 - 2,0) m y (2,0 – 2,7) m.

La muestra de sedimento fue recolectada de cada nivel de capa en bolsas ziplock, luego fueron codificados respecto a la profundidad y lugar de la cual fue tomada. Las muestras fueron llevadas al laboratorio y secadas a temperatura ambiente por cinco días.

Para el análisis de parámetros fisicoquímicos y la caracterización de las muestras de sedimentos se ha realizado la molienda de las muestras en un mortero de ágata para luego tamizarlas en un tamiz de malla de 2 mm y por un tamiz de malla 63 μm . Todas las muestras tamizadas fueron conservadas en bolsas ziplock y codificadas según la profundidad y la ubicación del piezómetro. El análisis de un parámetro se ha tomado en consideración todos los cuidados para no contaminar la muestra.

3.3. METODOLOGÍA ANALÍTICA

Se ha determinado parámetros fisicoquímicos, tratamiento de las muestras por digestión ácida en microondas y elementos traza en sedimentos a diferentes profundidades por la técnica de Absorción Atómica llama (Analysis 200) siguiendo el flujo-grama de la figura 14. Para realizar un control de calidad se ha utilizado dos materiales de referencia C17-2 de suelos y el MESS-3 de sedimentos para el análisis de elementos traza en sedimentos.

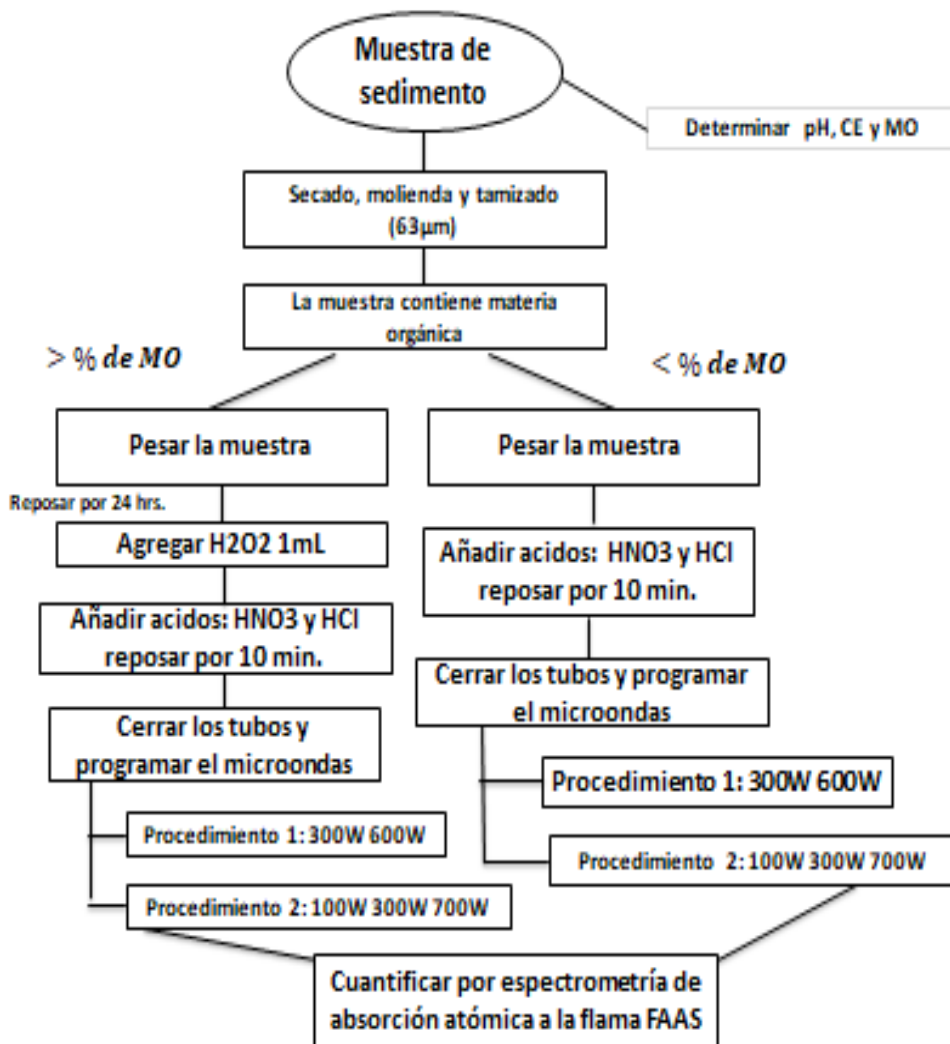


Figura 14. Esquema para determinar elementos traza en sedimentos

Fuente: Elaboración propia

3.4. ANÁLISIS DE PARAMETROS FISICOQUÍMICOS PARA LOS SEDIMENTOS

3.4.1. El pH y conductividad eléctrica

La medida del pH de los sedimentos, se realizó según procedimientos anteriores con una relación de 1:5 con agua desionizada, pesando una cantidad de 20 g de sedimento en 100 mL de agua desionizada, ha sido agitado por una hora en un agitador mecánico, se ha dejado reposar durante 24 horas para que alcance un equilibrio entre el soluto y el solvente,

la lectura del pH y conductividad eléctrica (CE) se ha utilizado un equipo de pHmetro (HANNA) con electrodos de pH y de conductividad eléctrica (CE).

3.4.2. Materia orgánica

La materia orgánica se ha determinado por el método Walkley y Black. El contenido de carbón orgánico (CO) fue determinado por oxidación con ($K_2Cr_2O_7$), donde el sedimento es digerido con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N y ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado el cual el calor liberado ayuda al proceso de oxidación como indicador se utilizó difenilamina, titular con una solución de sulfato ferroso ($FeSO_4$). El porcentaje de (%MO) fue calculado multiplicando el porcentaje de (%CO) por el factor 2.

- Pesar 0,5 g aproximadamente de muestra de suelo en un matraz Erlenmeyer de 250 mL.
- Agregar con una micropipeta 5 mL de una solución de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) 1N.
- Añadir 10 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4) (trabajar bajo campana) y dejar en reposo por 30 minutos.
- Agregar 150 mL de agua destilada y añadir con una micropipeta 3 mL de ácido ortofosfórico concentrado.
- Añadir con una micropipeta 0,5 mL de indicador de difenilamina.
- Titular con una solución de sulfato ferroso (0,5 N) hasta que vire de verde intenso a verde pálido.

3.5. ANALISIS DE ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS

Para el tratamiento de los sedimentos del piezómetro (PK-9) se ha definido dos procedimientos para optimizar y realizar la digestión ácida en microondas (MICROWAVE 3000, ANTON PAAR) mostrado en la tabla 6 y 7, se ha añadido H₂O₂ al 30% para eliminar la materia orgánica (MO) de la muestra PK9-2.

Tabla 6. Procedimiento - 1 de digestión ácida

PROCEDIMIENTO 1				
RAMPAS (W)	PRESION (bar)	HNO₃ (mL)	HCl (mL)	H₂O₂ (mL)
300	75	3	3	1
600		3	1	1

Tabla 7. Procedimiento – 2 de digestión ácida

PROCEDIMIENTO 2				
RAMPAS (W)	PRESION (bar)	HNO₃ (mL)	HCl (mL)	H₂O₂ (mL)
100	75	3	3	1
300		3	1	1
700				

Para un control de calidad se ha realizado cuatro replicas por muestra, un blanco (contenido de la matriz sin el analito) para cada digestión, una muestra de material de referencia certificada (MRC) C17-2 para suelos y una muestra de material de referencia certificada (MRC) MESS-3 para sedimentos de lagos; siendo un total de 72 muestras digeridas, 16 blancos analizados y 16 MRC analizados.

3.5.1. Limpieza de los tubos de digestión

Los tubos de cuarzo de digestión deben ser lavados con ácido nítrico HNO₃ al 10% y abundante agua destilada y desionizada, seguidamente dejar secar por 2 horas a temperatura

ambiente, para evitar interferencias de partículas de agua con la muestra de sedimento/HNO₃/HCl.

Tabla 8. Características del vaso de digestión

ESPECIFICACIONES DE LOS VASOS DE DIGESTIÓN	
REFERENCIA	CARACTERÍSTICA
Modelo de vaso	Vasos XQ80
Material del vaso	Vidrio de Cuarzo
Chaqueta de presión	No Tiene
Volumen	80 mL
Control de presión	80 bar (1160 psi)
Presión Máxima	120 bar (1740 psi)
Temperatura Máxima	300°C

Fuente: Catalogo Anton Paar (Anton Paar, 2016)

3.5.2. Preparación de muestras de sedimento para la digestión ácida

Las muestras de sedimentos, material de referencia C17-2 y MESS-3 siguieron el siguiente procedimiento:

Procedimiento - 1

- Pesar 0,2 g de sedimento en una balanza analítica SARTORIUS del piezómetro elegido al azar.
- Transferir la muestra pesada en un tubo de cuarzo.
- Añadir 3 mL de HCl 37%, 3 mL HNO₃ 65% de ácidos bidestilados.
- Realizar una pre-digestión durante 10 a 15 minutos dentro una campana de extracción para eliminar los gases generados.
- Proceder a cerrar herméticamente los tubos de cuarzo con las tapas de sello tipo-labio especialmente diseñado de Tubo Foto Multiplicador (TFM) y químicamente inerte y cerrar con la chaqueta de presión.

- Introducir los vasos de cuarzo a un rotor de 8SXQ80 y se ha ido ajustando las perillas del rotor en sentido en contra del reloj hasta asegurar que los vasos de cuarzo estén estables.
- Introducir al rotor de 8SXQ80 dentro del microondas MICROWAVE 3000 (Anton Paar).
- Crear un nuevo método, introduciendo inicialmente el nombre del método, la masa pesada de la muestra, volumen de HNO₃/HCl, las rampas de potencia en este caso a (300 W y 600 W), presión de diseño de 75 bar, tiempo por rampa 10 min. y tiempo de mantenimiento por rampa 10 min. y ventilación (Tabla 9).
- Realizar el mismo procedimiento ahora cambiando el volumen de ácidos: 3 mL HNO₃ con 1 mL de HCl a la misma potencia de 300 W y 600 W.

Tabla 9. Primera rampa para el horno de microondas

Fase	Potencia (W)	Rampas (min)	Meseta (min)	Ventilación (tipo)
1	300	10	10	1
2	600	5	10	1
3	0	5	10	3

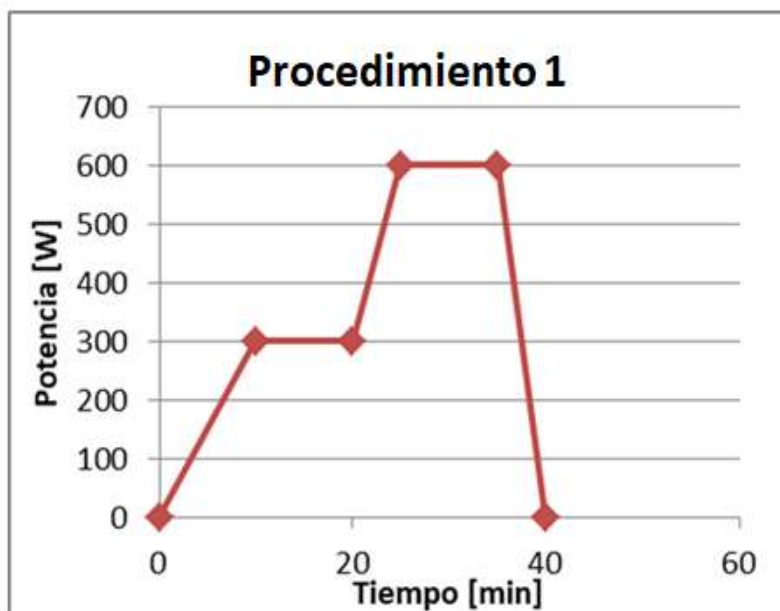


Figura 15. Primer procedimiento para la digestión ácida (300/600) W

Concluida la digestión ácida de las muestras, se ha procedido a filtrar las muestras en papel filtro Whatman grado 50 (mm) de porosidad en embudos de vidrio introducidos en matraces aforados de 50 mL, seguidamente se ha aforado las muestras al concluir la digestión con agua desionizada tipo 18,2 MΩ/cm y finalmente se ha agitado e introducido en frascos de polipropileno previamente codificados y lavados con la misma muestra tres veces y conservadas a una temperatura de 4°C para luego ser analizados.

El procedimiento de la digestión ácida de la muestra PK9-2 a una profundidad (0,5-2,0 m) fue realizada añadiendo 1 mL de H₂O₂ al 30% para eliminar la materia orgánica (MO), donde la pre-digestión fue realizada por 24 horas y al añadir 3 mL de HNO₃, 3 mL de HCl dentro de un extractor de campana se continuo con la pre-digestión por 3 hrs hasta que termine de efervescer la muestra. Para ver si hay algún cambio de la muestra en la digestión ácida se realizó con peróxido y sin peróxido H₂O₂ para la misma muestra, dejándolo reposar hasta que no se produzca efervescencia para continuar con la digestión ácida siguiendo el procedimiento 1.

Procedimiento - 2

El anterior procedimiento se explica detalladamente cada paso para realizar los mismos pasos, cambiando solo el volumen de los ácidos 3:3/3:1 de HNO₃/HCl respectivamente y el cambio de potencia. Creando el segundo método indicando la cantidad de muestra y el volumen de los ácidos HNO₃/HCl, las rampas de potencia en este caso a (100W: 300W: 700W), presión, tiempo de rampa y de mantenimiento y ventilación (Tabla 10).

Tabla 10. Segunda rampa para el horno de microondas

Fase	Potencia (W)	Rampa (min)	Meseta (min)	Ventilación (tipo)
1	100	5	5	1
2	300	5	5	1
3	700	5	5	1
4	0	5	5	2

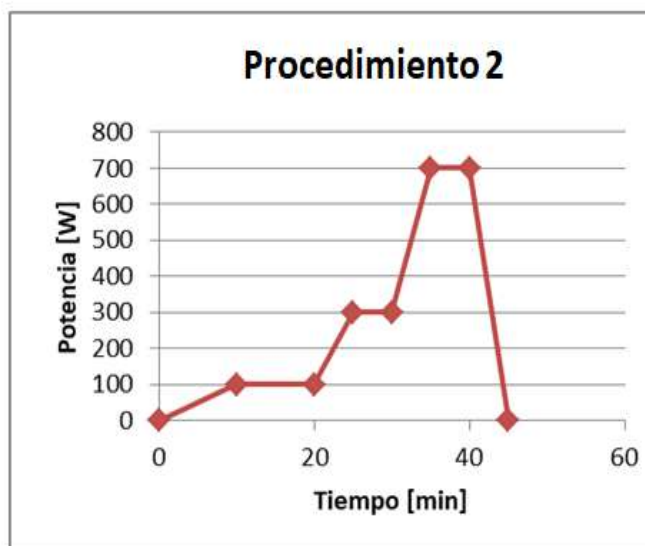


Figura 16. Segundo procedimiento para la digestión ácida (100W, 300W y 700W)

El horno microondas puede realizar la digestión para cantidades de muestras de hasta 10 g, con elevadas concentraciones del elemento a determinar. Además, el horno microondas permite tanto el control de temperatura y presión como el de potencia, todas ellas en función del tiempo (Valdes, 2018).

3.5.3. Análisis de elementos traza (ET)

Se ha realizado el análisis de los elementos traza Cu, Fe, Mn y Zn en sedimento empleando la técnica de espectrometría de Absorción Atómica en llama (Perkín Elmer, Analyst 200) con aire/acetileno (figura 17). El análisis de cada analito fue realizado empleando una lámpara de cátodo hueco (LCH) específico, se preparó estándares para cada elemento a partir de una solución patrón de 1000 mg/L (ANEXO 1).



Figura 17. Espectrofotómetro de absorción atómica FAAS (Analyst 200)

El análisis de los analitos Cu, Fe, Mn y Zn por la técnica de espectrometría de Absorción Atómica en llama (Perkín Elmer, Analyst 200) comprende: nebulizador, donde se aspira 2 mL aproximadamente de muestra la cual se humedece un aerosol fino en la cámara de mezcla con el combustible (acetileno) y gas oxidante (aire) y es transportada al quemador, donde ocurre el proceso de atomización dejando libre a los átomos emitiendo energía del paso del estado excitado al estado fundamental; lámpara de cátodo hueco (LCH) específico para el análisis de cada elemento, donde el programa automáticamente reconoce el voltaje aplicado se debe verificar que la corriente de trabajo sea el adecuado y a través del espacio de trabajo o el programa se obtiene la concentración de cada analito.

CAPÍTULO IV



4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. RESULTADOS DE LOS PARÁMETROS FÍSICO Y QUÍMICOS

Los resultados obtenidos de los parámetros de pH, Conductividad Eléctrica (CE) y Materia Orgánica (%MO) de las muestras de sedimentos PK-9 a diferentes profundidades se resume en la siguiente tabla:

Tabla 11. Resultados de los parámetros fisicoquímicos de PK-9 a diferentes profundidades.

Nº	Código	Lugar	Prof. m	pH	C.E. $\mu\text{S}/\text{cm}$	M.O. %
1	Pk9-1	Pucarina-Calera	0-0,50	7.781	50	0.273
2	Pk9-2	Pucarina-Calera	0,50-2,0	7.390	217	3.460
3	Pk9-3	Pucarina-Calera	2.0-2,7	8.617	101	0.542

Fuente: Datos obtenidos por Cori, 2016

4.1.1. Interpretación del pH

Los valores de pH medidos para el piezómetro pk9 presentan tres niveles de profundidad: la primera profundidad 0-0,50 m con un valor de pH de 7.781 y la segunda profundidad 0,50-2,0 m con un valor de pH de 7.390 indican una alcalinidad muy débil para ambos, la tercera profundidad 2,0-2,7 m con un pH de 8.617 se clasifica como muy alcalino con un alto contenido de carbonato de calcio (Fassbender, 1986).

4.1.2. Interpretación de la Conductividad Eléctrica (CE)

La conductividad eléctrica (CE) en las muestras de sedimento no muestran una alta acumulación de sales en la primera y la tercera profundidad (0-0,50 y 2,7 m) con valores de 50 y 101 $\mu\text{S}/\text{cm}$ respectivamente, mientras que en la segunda profundidad 0,50-2,0 m tiene un valor de 217 $\mu\text{S}/\text{cm}$ la conductividad eléctrica indica un contenido alto de sales en la muestra de sedimento. Estos datos nos indican que a diferentes profundidades hay una diferencia de la conductividad eléctrica entre las profundidades del mismo sitio (Chambi, 2017).

4.1.3. Interpretación de Materia Orgánica (MO)

El contenido de materia orgánica (%MO) para la primera y tercera profundidad varia de 0,273 % y 0,542 % la cual presenta contenidos bajos de materia orgánica y la segunda profundidad presenta un contenido de materia orgánica de 3.460 % obteniendo el porcentaje más alto de % MO en sedimento con respecto a las otras dos profundidades, la cual podría disminuir la disponibilidad de los metales por complejación, esto a la formación de complejos metálicos y sulfuros metálicos insolubles que son sumideros importantes para metales traza en los sedimentos (Passos, et al., 2010).

4.2. RESULTADOS DE LA OPTIMIZACIÓN DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN MICROONDAS

La optimización del método comprende la realización de varias pruebas con dos materiales de referencia certificada (MRC): **C17-2** (Certificate of Analysis Metals in Soil) y el **MESS-3** (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents). Para demostrar los alcances que tiene el procedimiento de optimización de digestión ácida, han sido evaluados por medio de un análisis estadístico SPSS e INFOSTAT con determinación de los parámetros de: promedio, desviación estándar, exactitud, anova y un análisis factorial de pruebas de efectos inter-sujetos.

4.2.1. Resultados de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia MESS-3

A continuación se presenta el comportamiento de cada uno de los elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de un MRC MESS-3 de sedimentos estudiados en los procedimientos de digestión ácida empleados para la caracterización analítica de cada elemento, se resumen en las siguientes tablas.

4.2.1.1. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Cobre (Cu)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Cu de un MRC MESS-3 fue determinada con una potencia de 300/600 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados fueron el tiempo de predigestión

por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H₂O₂ al 30 % y sin H₂O₂, 3 mL HNO₃/ 3 mL HCl y 3 mL HNO₃/ 1 mL HCl (Figura 18).

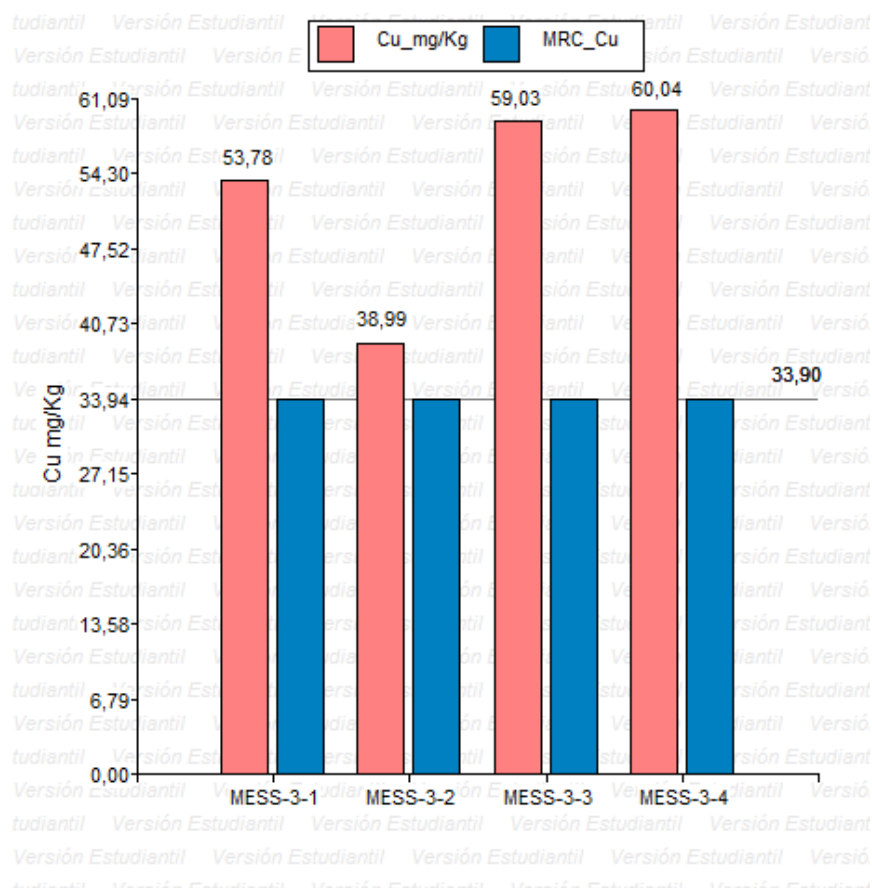


Figura 18. Variación de tiempo de predigestión H₂O₂ y HNO₃/HCl en función a la concentración pseudo-total de Cu con potencia 300/600 W

Tabla 12. Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de MRC MESS-3

NRO.	Código	Cu mg/kg	MRC Cu mg/kg	ERROR %
1	MESS-3-1	53,785	33,9 ± 1,6	58,657
2	MESS-3-2	38,993		15,024
3	MESS-3-3	59,028		74,123
4	MESS-3-4	60,039		77,107

La tabla 12 muestra la variación de las concentraciones pseudo-total de Cu, la cual indica que MESS-3-2 es relativamente óptima con un error de 15% y MESS3-1, MESS3-3 y

MESS3-4 no son óptimas ya que presenta un error > 10% indicando que para el analito de Cu (Anexos) se debería hacer otras pruebas para el Cu a una potencia de 300 W y otro a una potencia de 600 W y analizarlas por AAS y ver si hay un incremento o una disminución en las concentraciones pseudo-total para el Cu.

4.2.1.2. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Zinc (Zn)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Zn de un MRC MESS-3 fue determinada con una potencia de 300/600 W. Para encontrar la concentración optima e identificar las variables que podrían afectar los resultados, estos fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H₂O₂ al 30% y sin H₂O₂, 3 mL HNO₃/ 3 mL HCl y 3 mL HNO₃ / 1 mL HCl (Figura 19).

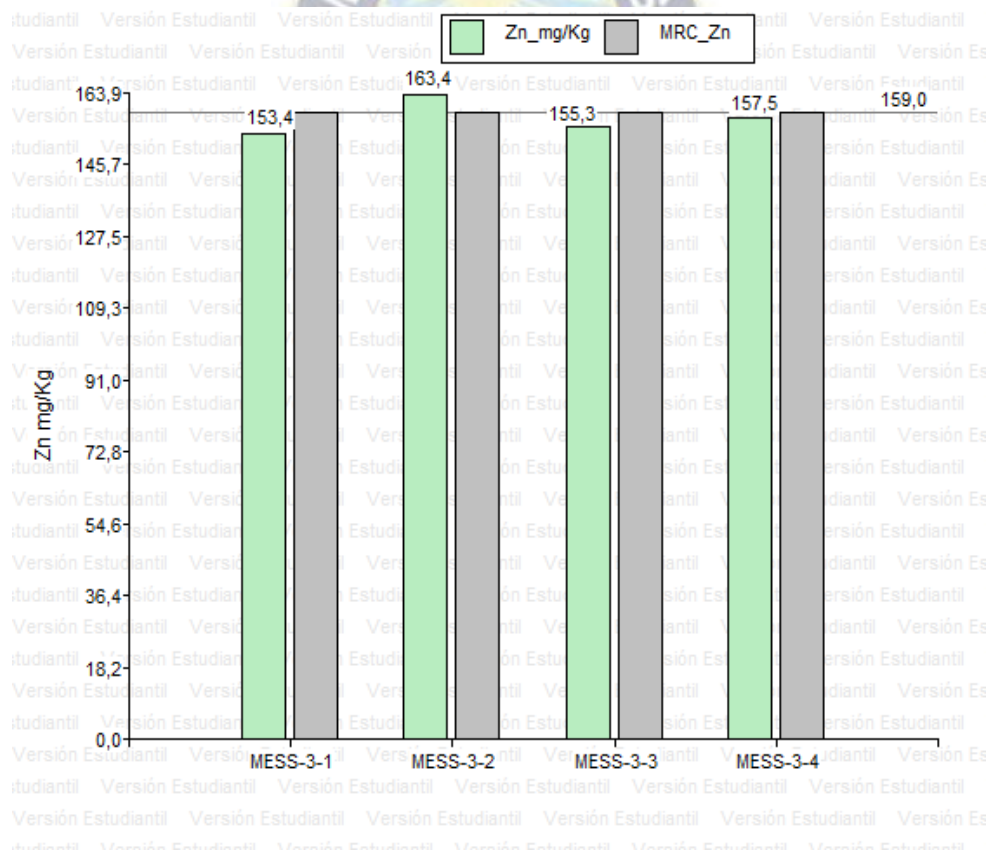


Figura 19. Variación de tiempo de predigestión H₂O₂ y HNO₃/ HCl en función a la concentración pseudo-total de Zn con potencia 300/600 W

Tabla 13. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de MRC MESS-3

NRO.	Código	Zn mg/kg	MRC Zn mg/kg	ERROR %
1	MESS-3-1	153,386	159 ± 8	3,531
2	MESS-3-2	163,376		2,752
3	MESS-3-3	155,258		2,353
4	MESS-3-4	157,480		0,956

La tabla 13 muestra las concentraciones pseudo-total de Zn indicando que son óptimas ya que presentan errores < 5% por tanto al variar las condiciones de tiempo de predigestión, H₂O₂ y HNO₃/HCl no afecta considerablemente las concentraciones del analito de Zn y la técnica empleada es adecuada para su análisis.

4.2.1.3. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Manganese (Mn)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Mn de un MRC MESS-3 fue determinada con una potencia de 300/600 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados, estos fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H₂O₂ al 30% y sin H₂O₂, 3 mL HNO₃/3 mL HCl y 3 mL HNO₃/1 mL HCl (Figura 20).

Tabla 14. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de MRC MESS-3

NRO.	Código	Mn mg/kg	MRC Mn mg/kg	ERROR %
1	MESS-3-1	356,574	324 ± 12	10,054
2	MESS-3-2	353,406		9,076
3	MESS-3-3	367,063		13,291
4	MESS-3-4	372,539		14,981

La tabla 14 y figura 20 muestra la variación de las concentraciones pseudo-total de Mn, la cual indica que MESS-3-1 y MESS-3-2 son óptimas con un error ≤ 10% por tanto el H₂O₂ incrementa la oxidación total del Mn (MESS-3-1).

Las concentraciones de MESS3-3 y MESS3-4 no son óptimas ya que presenta un error > 10% indicando que requiere de especial cuidado en su determinación, debido tanto a los

niveles de contaminación que se producen durante el procedimiento de digestión ácida ya que la técnica empleada es óptima para el análisis.

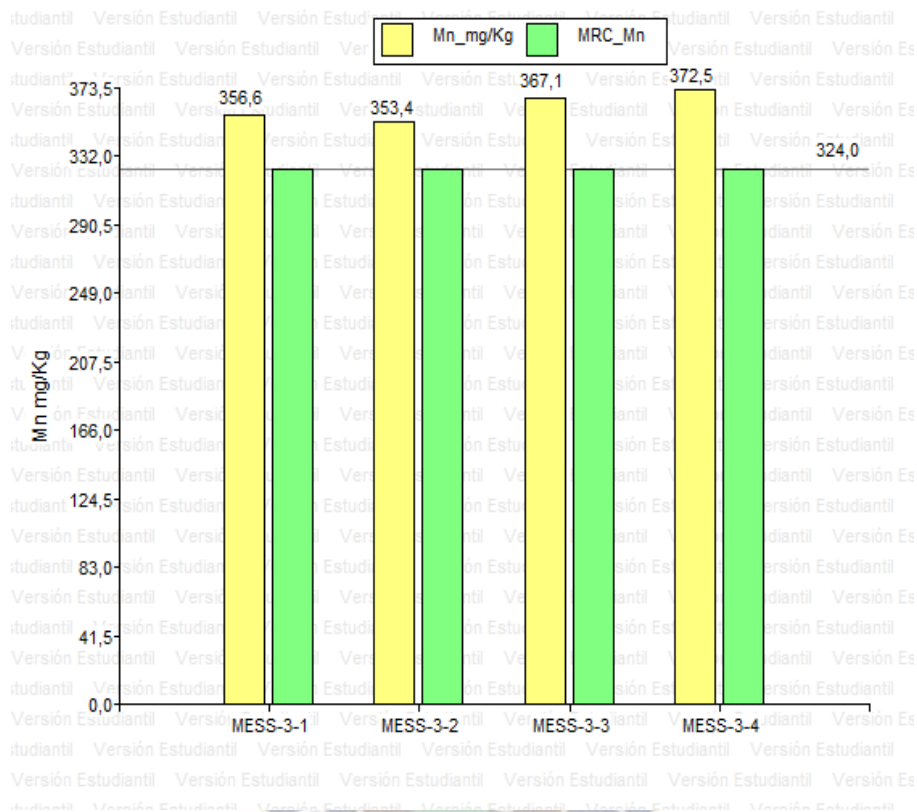


Figura 20. Variación de tiempo de predigestión H_2O_2 y HNO_3 / HCl en función de la concentración pseudo-total de Mn con potencia 300/600 W

4.2.1.4. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Hierro (Fe)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Fe de un MRC MESS-3 fue determinada con una potencia de 300/600 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados, estos fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H_2O_2 al 30% y sin H_2O_2 , 3 mL HNO_3 / 3 mL HCl y 3 mL HNO_3 / 1 mL HCl (Figura 21).

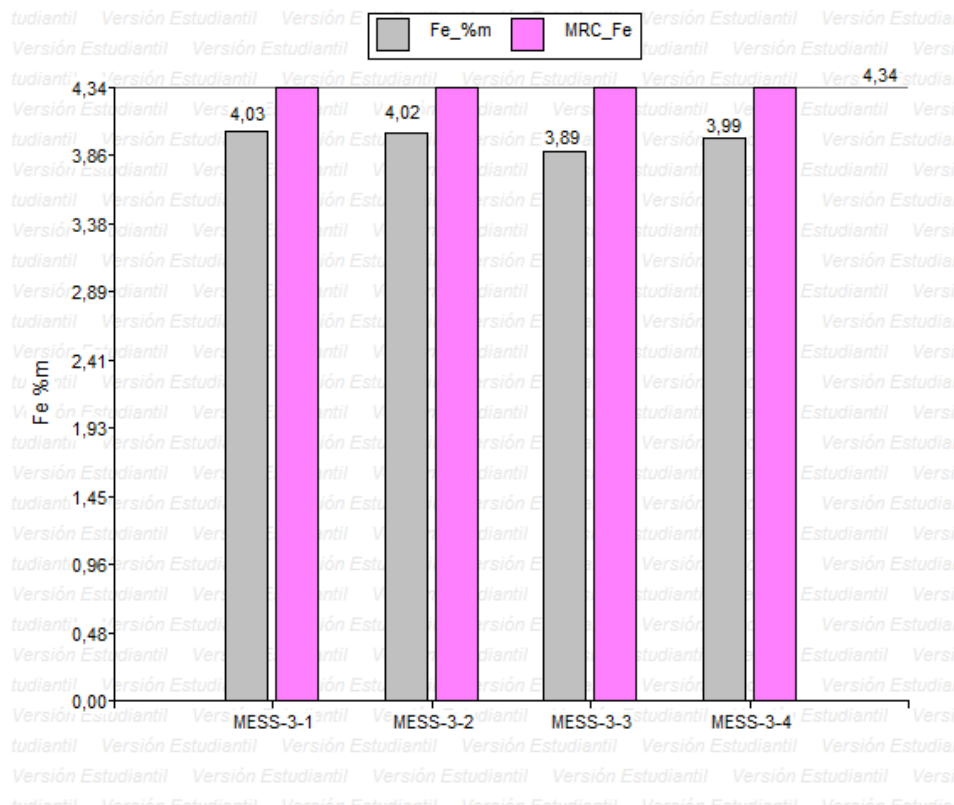


Figura 21. Variación de tiempo de predigestión, H₂O₂ y HNO₃/HCl en función a la concentración pseudo-total de Fe con potencia 300/600 W

Tabla 15. Resultados de la concentración pseudo-total de Fe de MRC MESS-3

NRO.	Código	Fe %m	MRC Fe %m	ERROR %
1	MESS-3-1	4,029	4,34 ± 0,11	7,169
2	MESS-3-2	4,023		7,311
3	MESS-3-3	3,889		10,394
4	MESS-3-4	3,986		8,151

La tabla 15 y figura 21 muestra las concentraciones pseudo-total de Fe indicando que son óptimas ya que presentan errores $\leq 10\%$ por tanto al variar las condiciones de tiempo de predigestión, H₂O₂ y HNO₃/HCl no afecta considerablemente las concentraciones del analito de Fe y la técnica empleada es adecuada para su análisis.

4.2.2. Resultados de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia C17-2

A continuación se presenta el comportamiento de cada uno de los elementos traza Cu, Zn y Mn de un MRC C17-2 de suelos estudiados en los procedimientos de digestión ácida empleados para la caracterización analítica de cada elemento, se resumen en las siguientes tablas:

4.2.2.1. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Cobre (Cu)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Cu de un MRC C17-2 fue determinada con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados, estos fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H₂O₂ al 30% y sin H₂O₂ 3 mL HNO₃/ 3 mL HCl y 3 mL HNO₃/ 1 mL HCl (Figuras 22 y 23).

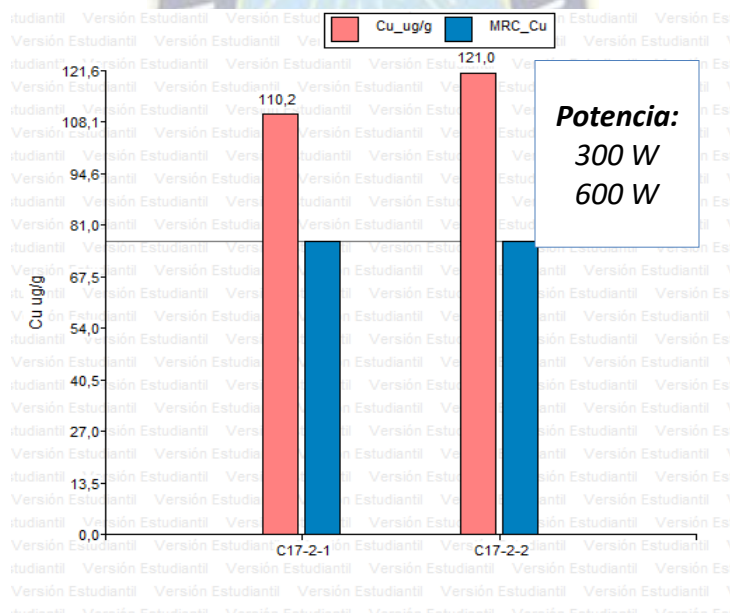


Figura 22. Variación de tiempo de predigestión y H₂O₂ en función a la concentración pseudo-total de Cu

Tabla 16. Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de C17-2 con potencia 300/700 W

NRO.	Código	Cu ug/g	MRC Cu ug/g	ERROR %
1	C17-2-1	110,228	76,9 ± 11,18	43,340
2	C17-2-2	121,032		57,388

La tabla 16 y figura 22 muestra las concentraciones pseudo-total de Cu indicando no son óptimas ya que presentan errores >10% por tanto al variar las condiciones de tiempo de predigestión y H₂O₂ afecta considerablemente las concentraciones del analito de Cu y se requiere de otro tipo de tratamiento para el analito o se deberá a la contaminación de los materiales de tubo (cuarzo) que se producen durante el procedimiento de digestión ácida. Y como este MRC C17-2 puede contener mayor % de materia orgánica MO entonces el H₂O₂ no es suficiente para disgregación de este analito y por eso no es tan eficiente en la descomposición de la materia orgánica.

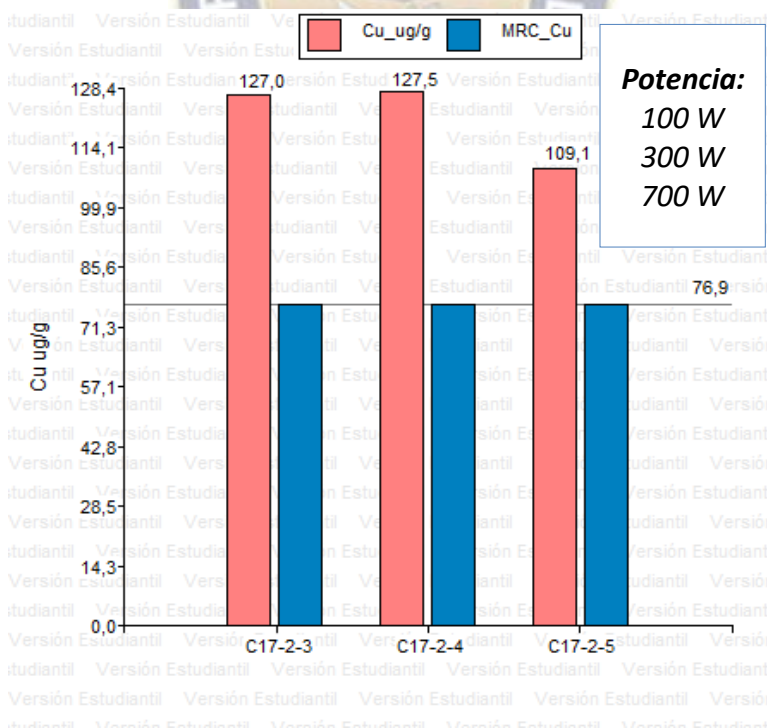


Figura 23. Variación de tiempo de predigestión y H₂O₂ en función a la concentración pseudo-total de Cu

La tabla 17 y figura 23 muestra las concentraciones pseudo-total de Cu indicando que no son óptimas ya que presentan errores >10% por tanto al variar las condiciones de tiempo de predigestión, H₂O₂ y HNO₃/ HCl afecta considerablemente las concentraciones del analito de Cu y se requiere otro tipo de tratamiento para el analito o tener cuidado con la contaminación antes de la digestión ácida. Además, que es un MRC para suelo y no para sedimento y para este análisis se debe usar otro agente oxidante para el analito de Cu.

Tabla 17 Resultados de la concentración pseudo-total de Cu de C17-2 con potencia 100/300/700 W

NRO.	Código	Cu ug/g	MRC Cu ug/g	ERROR %
3	C17-2-3	126,984	76,9 ± 11,18	65,129
4	C17-2-4	127,480		65,774
5	C17-2-5	109,064		41,825

4.2.2.2. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Zinc (Zn)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Zn de un MRC C17-2 fue determinada con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados, estos fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H₂O₂ al 30% y sin H₂O₂, 3 mL HNO₃/ 3 mL HCl y 3 mL HNO₃/ 1 mL HC (Figuras 24 y 25).

Tabla 18. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de C17-2 con potencia 300/600 W

NRO.	CÓDIGO	Zn ug/g	MRC Zn ug/g	ERROR %
1	C17-2-1	1792,453	1725 ± 317	3,910
2	C17-2-2	1726,191		0,011

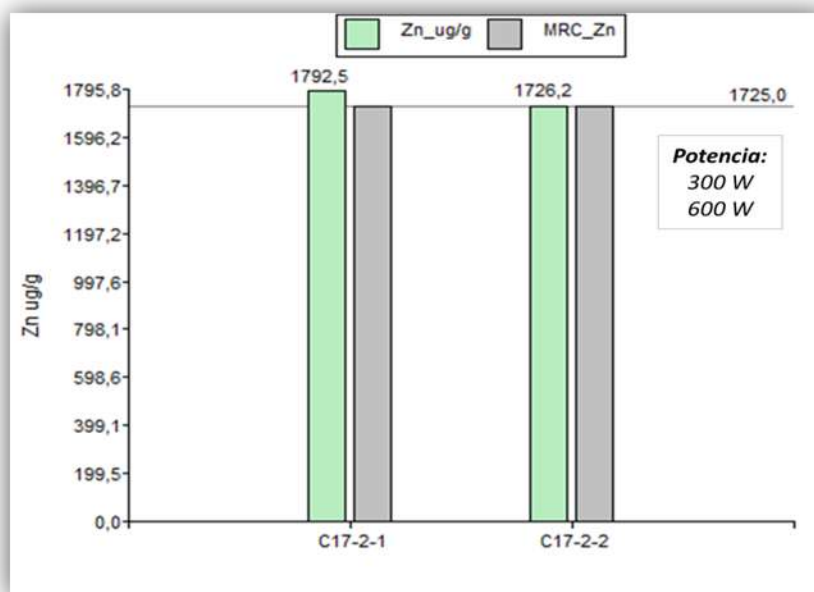


Figura 24. Variación de tiempo de predigestión y H_2O_2 en función a la concentración pseudo-total de Zn

La tabla 18 y figura 24 muestra la variación de las concentraciones pseudo-total de Zn, la cual indica que C17-2-1 es óptima con un error <10% y C17-2-2 es óptima ya que presenta un error <10%, y es más cerca al valor teórico del MRC y la digestión en microondas para este analito si es viable.

Tabla 19. Resultados de la concentración pseudo-total de Zn de C17-2 con potencia 100/300/700 W

NRO.	CÓDIGO	Zn ug/g	MRC Zn ug/g	ERROR %
3	C17-2-3	1780,754	1725 ± 317	3,232
4	C17-2-4	1805,556		4,670
5	C17-2-5	1777,888		3,066

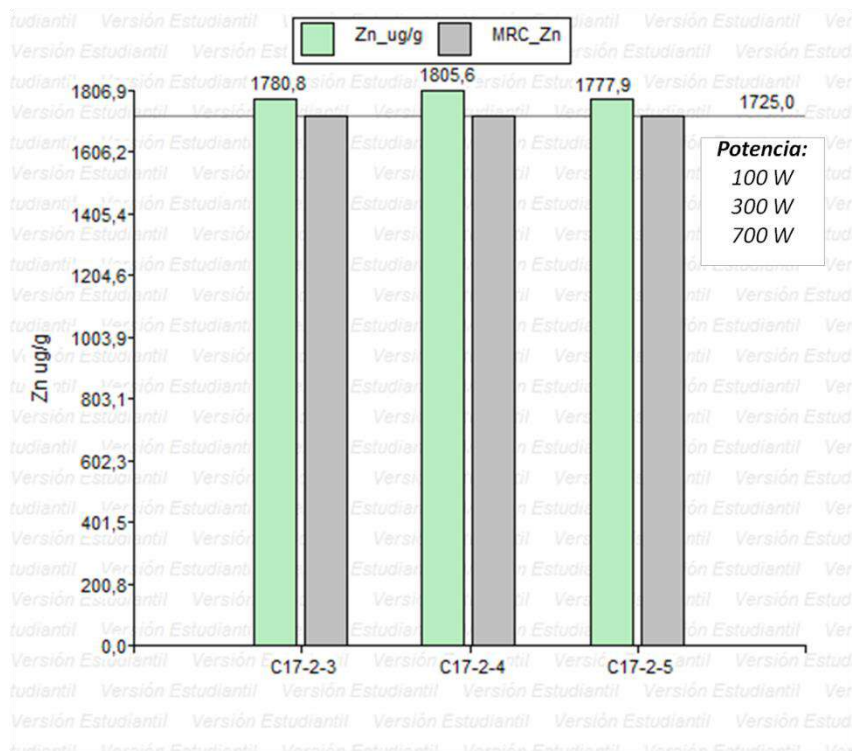


Figura 25. Variación de tiempo de predigestión y H_2O_2 en función a la concentración pseudo-total de Zn

La tabla 19 y figura 25 muestra las concentraciones pseudo-total de Zn indicando que son óptimas ya que presentan errores $<5\%$ por tanto al variar las condiciones de tiempo de predigestión, H_2O_2 y HNO_3/HCl no afecta considerablemente las concentraciones del analito de Zn y la técnica empleada es adecuada para su análisis.

4.2.2.3. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Manganeso (Mn)

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Mn de un MRC C17-2 fue determinada con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W. Para encontrar la concentración óptima e identificar las variables que podrían afectar los resultados fueron el tiempo de predigestión por 3 horas y 15 minutos, con 1 mL de H_2O_2 al 30 % y sin H_2O_2 , 3 mL HNO_3 / 3 mL HCl y 3 mL HNO_3 / 1 mL HCl (Figuras 26 y 27).

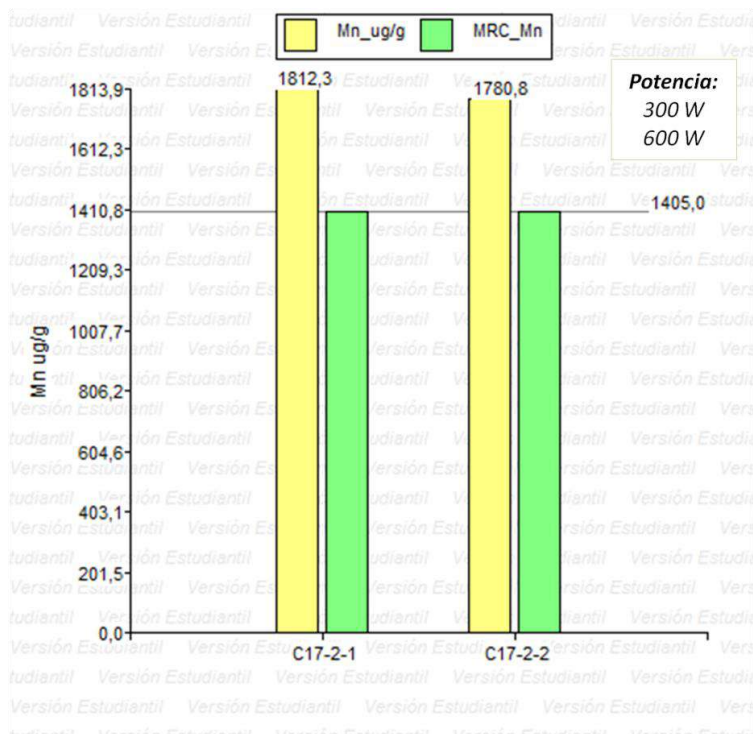


Figura 26. Variación de tiempo de predigestión y H_2O_2 en función a la concentración pseudo-total de Mn

Tabla 20. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de C17-2 con potencia 300/600 W

NRO.	Código	Mn mg/Kg	MRC Mn mg/Kg	ERROR %
1	C17-2-1	1812,314	1405 ± 207	28,990
2	C17-2-2	1780,754		26,744

La tabla 20 muestra la variación de las concentraciones pseudo-total de Mn, la cual indica que no son óptimas ya que presentan un error >10% por tanto el H_2O_2 no oxida en su totalidad Mn (C17-2-1) este MRC tiene que usarse otro oxidante para una buena extracción del analito de Mn y los niveles de contaminación que se produjo durante el procedimiento de digestión ácida es uno de los factores que afecta a este análisis.

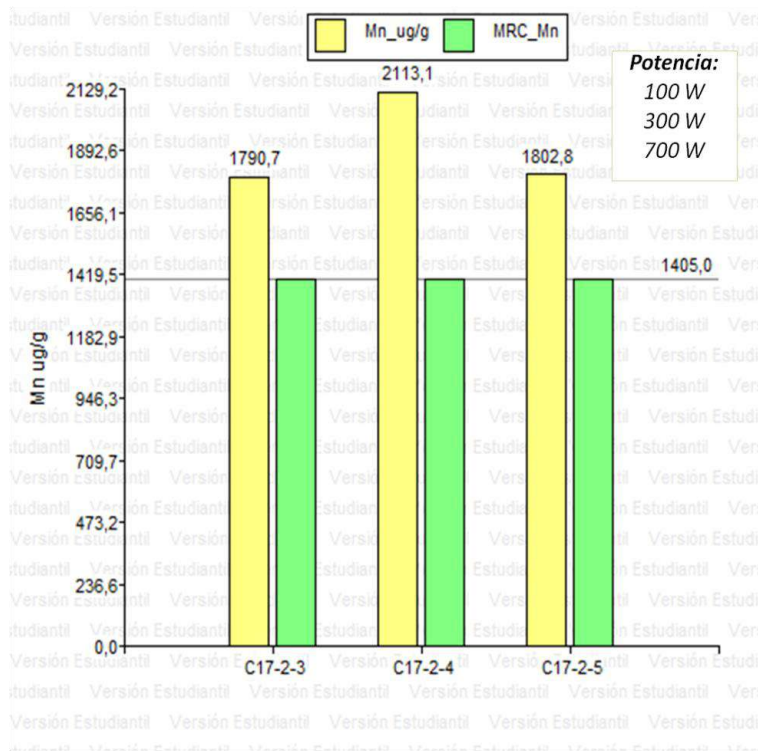


Figura 27. Variación de tiempo de predigestión y H_2O_2 en función a la concentración pseudo-total de Mn

Tabla 21. Resultados de la concentración pseudo-total de Mn de C17-2 con potencia 100/300/700 W

NRO.	Código	Mn mg/g	MRC Mn mg/Kg	ERROR %
3	C17-2-3	1790,675	1405 ± 207	27,450
4	C17-2-4	2113,095		50,398
5	C17-2-5	1802,789		28,312

La tabla 21 muestra la variación de las concentraciones pseudo-total de Mn, la cual indica que no son óptimas ya que presentan un error >10% por tanto el H_2O_2 no ayuda a la oxidación total del Mn (C17-2-3) y los niveles de contaminación que se produjo durante el procedimiento de digestión ácida (C17-2-4) y este MRC es para suelo y no para sedimento.

4.2.3. Resultados de precisión de la concentración pseudo-total de elementos traza del Material de referencia C17-2

La precisión fue determinada en términos de la reproducibilidad, para ello se ha empleado un MRC C17-2 de suelos. La reproducibilidad fue obtenida para los analitos de Cu, Zn y Mn donde la digestión ácida fue realizada en distintos días, por un mismo analista y utilizando el mismo equipo. Los cálculos fueron realizados según ecuaciones (ver capítulo II).

Tabla 22. Valores de la reproducibilidad de C17-2 con potencia 100/300/700 W

ANALITO	DIA	MRC	µg/g	MEDIA	DS	%CV _R
Cu	1	C17-2-1	110,338	80,3 ± 381	42,423	52,805
	2	C17-2-1	50,342			
	1	C17-2-2	107,746	107,1± 8,79	0,979	0,914
	2	C17-2-2	106,362			
Zn	1	C17-2-1	172,962	137,3± 452,98	50,417	36,717
	2	C17-2-1	101,662			
	1	C17-2-2	1787,488	1778,4 ±115,02	12,801	0,720
	2	C17-2-2	1769,384			
Mn	1	C17-2-1	1773,240	2032,8 ± 3297,5	367,015	18,055
	2	C17-2-1	2292,278			
	1	C17-2-2	1792,453	2267,9 ± 6042,4	672,519	29,653
	2	C17-2-2	2743,539			

Los resultados obtenidos muestran un coeficiente de variación de la reproducibilidad %CV_R >10% excepto para Cu (C17-2-2) y Zn (C17-2-1) con variaciones de tiempo de predigestión de 15 minutos y 3 mL HNO₃/ 1mL HCl presenta un %CV_R < 1%, indicando que a condiciones diferentes y la técnica empleada no afecta en la reproducibilidad de los resultados obtenidos durante el análisis.

4.2.4. Resultados de la exactitud de elementos traza del Material de referencia C17-2

La exactitud fue determinada a través del sesgo, para ello se ha trabajado con un MRC C17-2 de suelos. El sesgo para los analitos Cu, Zn y Mn fue determinado entre el resultado obtenido experimentalmente y el valor del Material de referencia certificada que ha sido determinado aplicando la t-Student con un nivel de confianza del 95% y $\alpha=0,05$ extraídas de tabla (ANEXOS). Los cálculos han sido realizados según las ecuaciones (ver capítulo II) y los resultados están resumidos en la siguiente tabla.

Tabla 23: Valores de exactitud de C17-2 con potencia 100/300/700 W

ANALITO	Nro.	MRC	ug/g	Sesgo	t 95%
Cu	1	C17-2-1	110,338	3,440	0,057 < 12,706
	2	C17-2-1	50,342		
	1	C17-2-2	107,746	30,154	21,788 > 12,706
	2	C17-2-2	106,362		
Zn	1	C17-2-1	172,962	1587,688	22,268 > 12,706
	2	C17-2-1	101,662		
	1	C17-2-2	1787,488	53,436	2,952 < 12,706
	2	C17-2-2	1769,384		
Mn	1	C17-2-1	1773,240	627,759	1,209 < 12,706
	2	C17-2-1	2292,278		
	1	C17-2-2	1792,453	862,996	0,907 < 12,706
	2	C17-2-2	2743,539		

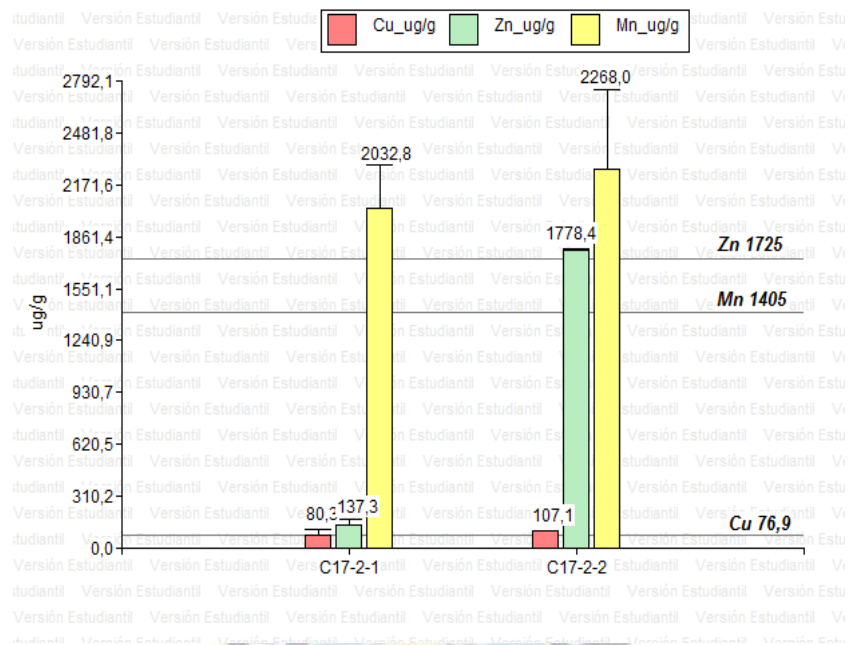


Figura 28. Grado de concordancia entre la concentración pseudo-total de los elementos traça con la concentración de MRC C17-2

La figura 28 muestra la concordancia entre el resultado obtenido experimentalmente y el valor de material de referencia certificada (MRC) C17-2.

4.2.5. Resultados de las concentraciones pseudo-total de los elementos traça a de PK9 a diferentes profundidades

La concentración pseudo-total de los elementos traça Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de un piezómetro PK9 a diferentes profundidades fueron analizadas con el fin de optimizar y verificar el comportamiento de cada elemento traça al variar las condiciones de potencia 300/600 W y 100/300/700 W, tiempo de predigestión 3 horas y 15 minutos, H₂O₂ al 30% y HNO₃/HCl bidestilada. La interpretación de los resultados de las concentraciones pseudo-total fue realizada por análisis estadístico en SPSS e INFOSSTAT determinando un análisis descriptivo y un análisis factorial 2x2.

Durante un análisis de las muestras por cada cuatro replicas se utilizó un blanco donde es preparada utilizando el reactivo sin el analito para realizar un control de calidad. Las concentraciones de las muestras de los sedimentos se resumen en las siguientes tablas.

4.2.5.1. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Cu

Los resultados obtenidos para la primera profundidad PK9-1 (0-0,5) m se resumen en la tabla 24. Las concentraciones de Cu varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 24. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300 W/700 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL			RAMPA						300
HNO ₃ 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9-1	21,666	± 1,145	0,762	3,182	20,521	22,812	<20,521;22,812>
HCl 1 mL			RAMPA						300
HNO ₃ 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9-1	32,542	± 0,942	0,592	3,182	31,600	33,484	<31,600;33,484>

HCl 3 mL			RAMPA						100
									300
HNO ₃ 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9-1	34,425	± 0,201	0,126	3,182	34,224	34,626	<34,224;34,626>
HCl 1 mL			RAMPA						100
									300
HNO ₃ 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9-1	31,251	± 1,968	1,237	3,182	29,284	33,219	<29,284;33,219>

La tabla 24 muestra resultados de la concentración pseudo total de Cu, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl la concentración de Cu varían de 21,666 ± 1,145 a 34,425 ± 0,201 indicando que a potencias de 300/600W y 3 mL HNO₃/1 mL HCl las concentraciones son mayores con respecto a 300/600W y 3 mL HNO₃/3 mL HCl y con potencias de 100/300/700 y 3 mL HNO₃/3 mL HCl son mayores con respecto a 100/300/700 y 3 mL HNO₃/1 mL HCl. También muestra una DS 0,126 a 1,237 indicando

que existe una variación mínima al realizar la digestión de cuatro réplicas de muestra de sedimento PK9-1.

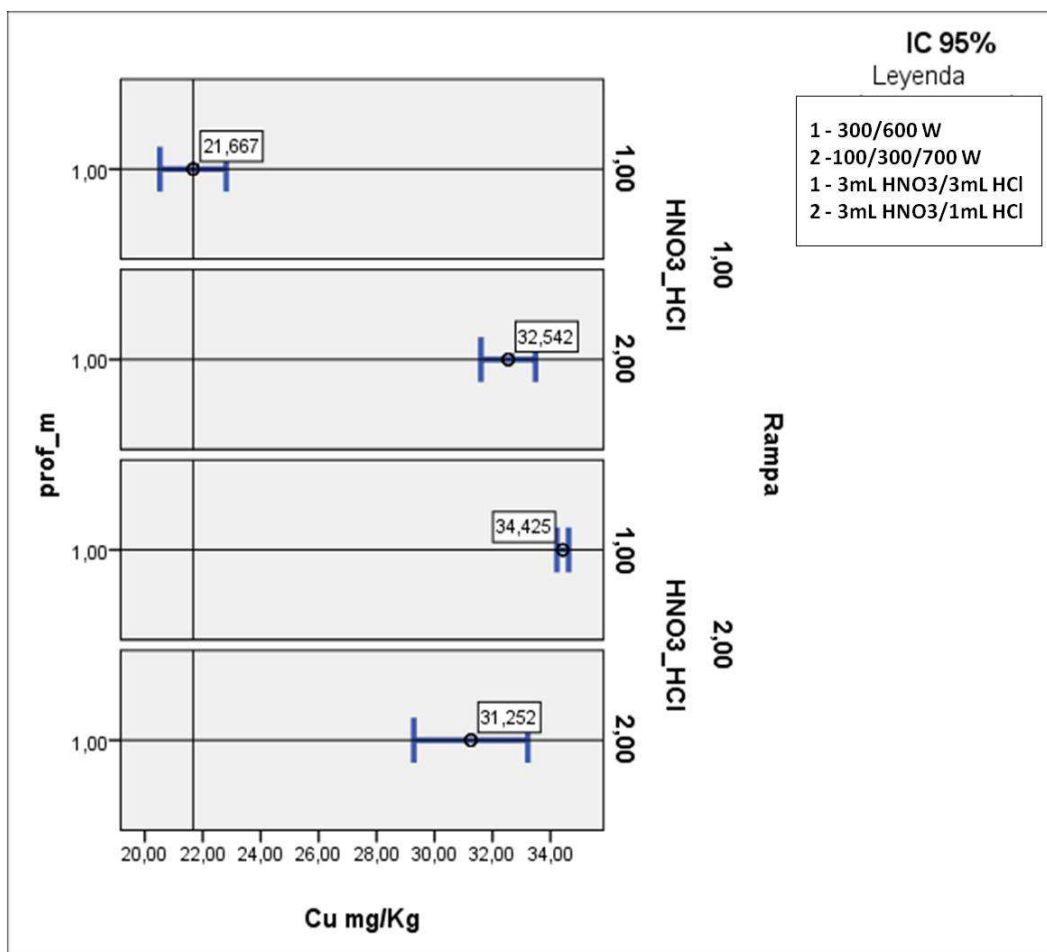


Figura 29. Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Cu al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl.

Los resultados obtenidos para la segunda profundidad PK9-2 (0,5-2) m se resumen en la tabla 25. Las concentraciones de Cu varían según las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y H₂O₂ al 30%. Para la segunda profundidad se ha realizado una oxidación con H₂O₂ al 30% por elevado contenido de %MO.

Tabla 25. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos de PK9-2 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl		3 mL	RAMPA		300	Sin Peróxido			
HNO3		3 mL			600				
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	31,006	± 1,892	0,762	4,303	29,114	32,899	<29,114;32,899>
HCl		3 mL	RAMPA		300	con Peróxido			
HNO3		3 mL			600	1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	42,096	± 2,034	0,819	4,303	40,061	44,130	<40,061;44,130>
HCl		1 mL	RAMPA		300	Sin Peróxido			
HNO3		3 mL			600				
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	42,108	± 0,928	0,583	3,182	41,180	43,036	<41,180;43,036>
HCl		1 mL	RAMPA		300	Con Peróxido			
HNO3		3 mL			600	1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	42,298	± 1,296	0,815	3,182	41,002	43,595	<41,180;43,036>
HCl		3 mL	RAMPA		100	Sin Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700				
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	51,800	± 3,862	2,427	3,182	47,938	55,662	<47,938;55,662>
HCl		3 mL	RAMPA		100	Con Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700	1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	51,946	± 6,924	4,352	3,182	45,021	58,870	<45,021;58,870>

HCl 1 mL		RAMPA		100		Sin Peróxido			
				300					
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	43,846	± 0,380	0,239	3,182	43,466	44,226	<43,466;44,226>
HCl 1 mL		RAMPA		100		Con Peróxido			
				300					
HNO3 3 mL				700		1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	38,747	± 12,884	8,097	3,182	25,863	51,631	<25,863;51,631>

La tabla 25 resume las concentraciones pseudo-total de Cu, al variar las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y H₂O₂ al 30%. Como se puede observar, con potencias de 300/600 W, 3 mL HNO₃/3 mL HCl constante y con H₂O₂ al 30% las concentración pseudo-total de Cu se incrementa y con potencias 100/300/700 W, 3 mL HNO₃/3 mL HCl cuando existe una variación de volumen de HNO₃/HCl, y con H₂O₂ al 30% a potencia de 300/600 W las concentración pseudo-total de Cu se incrementa y al variar se ve afectada por estos parámetros y la oxidación con H₂O₂ al 30% no afecta considerablemente la concentración pseudo total de Cu ya que con HNO₃/HCl llega a oxidar en su totalidad.

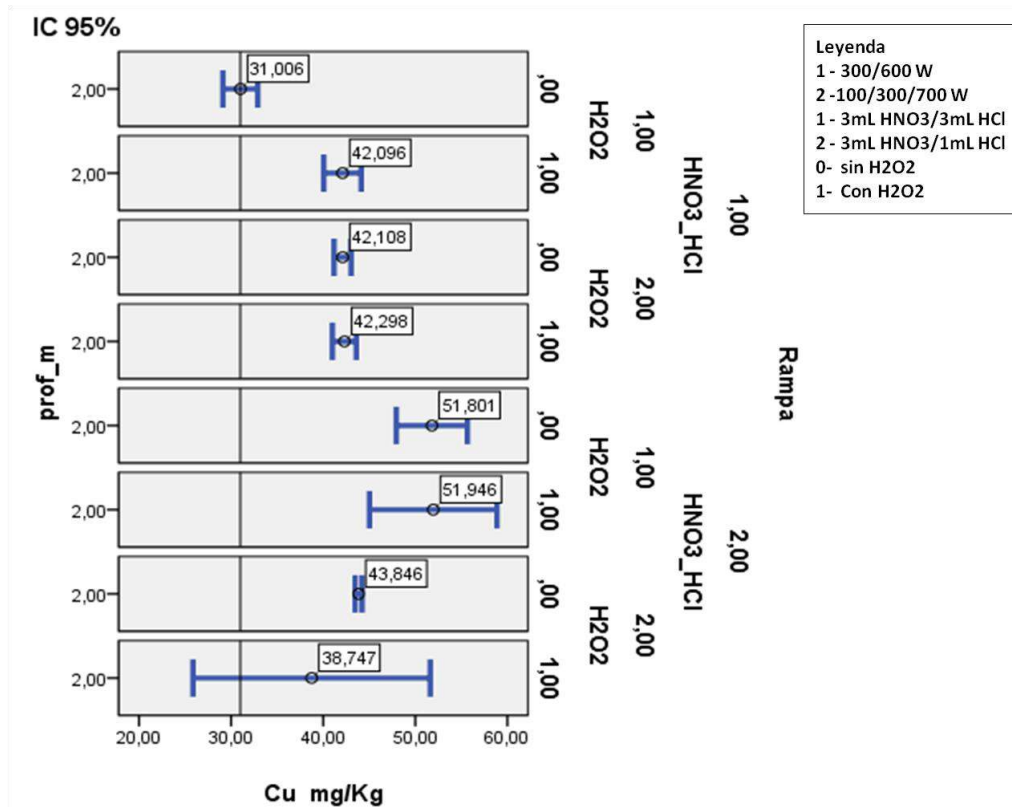


Figura 30: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Cu condiciones de potencia, H₂O₂ y HNO₃/HCl

Los resultados obtenidos para la tercera profundidad PK9-3 (2-2,7) m se resumen en la tabla 26. Las concentraciones de Cu varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 26. Concentración pseudo-total de Cu, en sedimentos de PK9-3 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL			RAMPA						300
HNO3 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,0-2,7	PK9 -3	29,892	± 1,170	0,735	3,182	28,722	31,062	<28,722;31,062>
HCl 1 mL			RAMPA 300			RAMPA			300
HNO3 3 mL			600						600
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,0-2,7	PK9 -3	50,174	± 0,847	0,532	3,182	49,328	51,021	<49,328;51,021>
HCl 3 mL			RAMPA						100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,0-2,7	PK9 -3	45,109	± 4,767	2,996	3,182	40,343	49,876	<40,343;49,876>
HCl 1 mL			RAMPA			RAMPA			100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Cu mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,0-2,7	PK9 -3	40,039	± 4,836	3,039	3,182	35,203	44,876	<35,203;44,876>

La tabla 26 resume los datos de las concentración pseudo-total de Cu, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl la concentraciones varían de 29,892 ± 1,170 a 50,174 ± 0,847 indicando que a potencias de 300/600W y 3 mL HNO₃/1mL HCl las concentraciones son mayores con respecto a 300/600W y 3 mL HNO₃/3 mL HCl, debido a que la potencia es un parámetro que ayuda a que se complete la oxidación total del analito Cu. Por tanto con potencias de 100/300/700 y 3 mL HNO₃/3 mL HCl son mayores con respecto a 100/300/700 y 3 mL HNO₃/1 mL HCl. También muestra una DS 0,847 a 4,836 indicando que existe una variación mínima al realizar la digestión de cuatro réplicas de muestra de sedimento PK9-3.

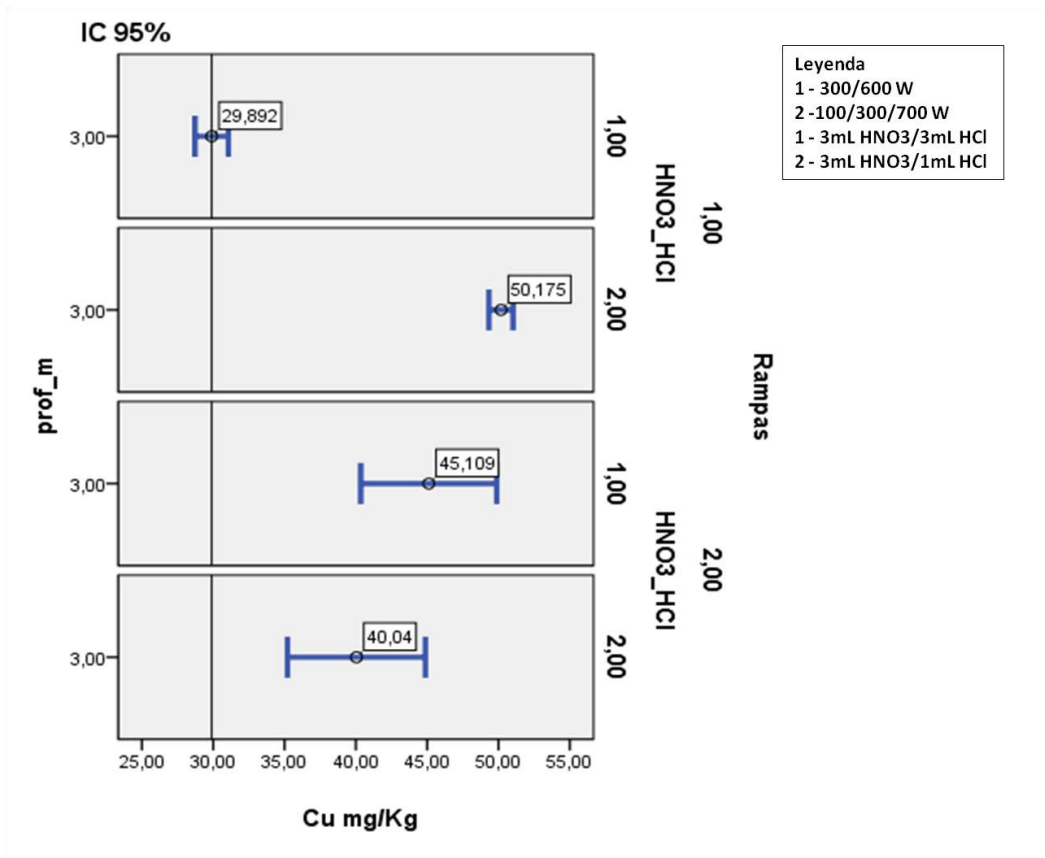


Figura 31: Intervalo de Confianza al 95 % de concentraciones pseudo-total de Cu al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

4.2.5.2. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Zn

Los resultados obtenidos para la primera profundidad PK9-1 (0-0,5) m se resumen en la tabla 27. Las concentraciones de Zn varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 27. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL								RAMPA		300
HNO3 3 mL										600
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC	
1	0-0,5	PK9-1	123,100	$\pm 1,400$	0,880	3,182	121,7	124,500	<121,700;124,500>	
HCl 1 mL		RAMPA		300		RAMPA		300		
HNO3 3 mL				600				600		
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC	
2	0-0,5	PK9-1	123,139	$\pm 4,672$	2,936	3,182	118,47	127,811	<118,467;127,811>	
HCl 3 mL								RAMPA		100
HNO3 3 mL										300
										700
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC	
1	0-0,5	PK9-1	119,210	$\pm 3,027$	1,902	3,182	116,18	122,237	<116,183;122,237>	
HCl 1 mL								RAMPA		100
										300
HNO3 3 mL										700
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC	
1	0-0,5	PK9-1	124,250	$\pm 5,623$	3,534	3,182	118,63	129,873	<118,627;129,873>	

La tabla 27 indica los datos de la concentración pseudo-total de Zn, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 119,210 \pm 4,672 a 124,250 \pm 5,623, indicando que a potencias de 300/600W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl no afecta en las concentraciones pseudo-total de Zn. Por tanto, a potencias altas la velocidad de calentamiento incrementa la destrucción pseudo-total de la muestra dejando en solución el analito de Zn. También se observa que la DS presenta valores de 0,880 a 3,534 indicando que existe diferencias mínimas excepto para potencias de 100/300/700 W.

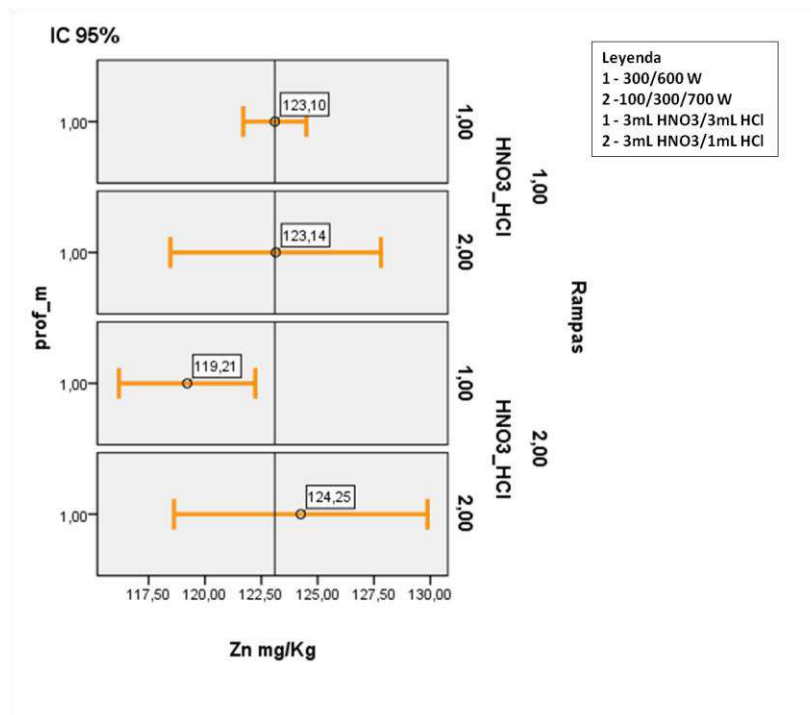


Figura 32: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

Los resultados obtenidos para la segunda profundidad PK9-2 (0,5-2) m se resumen en la tabla 28. Las concentraciones de Zn varían según las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y H₂O₂ al 30%. Para la segunda profundidad se ha realizado una oxidación con H₂O₂ al 30% por el elevado contenido de %MO.

Tabla 28. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W.

HCl 3 mL			RAMPA 300		Sin Peróxido				
HNO3 3 mL			600						
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	117,808	± 2,391	0,963	4,303	115,417	120,199	<115,417;120,199>
HCl 3 mL			RAMPA 300		Con Peróxido				
HNO3 3 mL			600		1 mL				
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	120,236	± 1,577	0,635	4,303	118,659	121,812	<118,659;121,812>

HCl 1 mL		RAMPA		300		Sin Peróxido			
HNO3 3 mL				600					
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	119,175	± 0,928	0,711	3,182	118,044	120,306	<118,044;120,306>
HCl 1 mL		RAMPA		300		Con Peróxido			
HNO3 3 mL				600		1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	119,571	± 0,599	0,376	3,182	118,973	120,170	<118,973;120,170>

HCl 3 mL		RAMPA		100		Sin Peróxido			
				300					
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	117,918	± 5,096	3,202	3,182	112,823	123,014	<112,823;123,014>
HCl 3 mL		RAMPA		100		Con Peróxido			
				300		1 mL			
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	127,171	± 4,689	2,947	3,182	122,481	131,860	<122,481;131,860>

HCl 1 mL		RAMPA		100		Sin Peróxido			
				300					
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	117,621	± 4,682	2,942	3,182	112,939	122,303	<112,939;122,303>
HCl 1 mL		RAMPA		100		Con Peróxido			
				300		1 mL			
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9 2	127,248	± 4,556	2,862	3,182	122,694	131,802	<122,694;131,802>

La tabla 28 resume los datos de la concentración pseudo-total de Zn, al variar las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y con H₂O₂/sin H₂O₂ varían de 117,808 ± 2,391 a 127,248 ± 4,556, indicando que a potencias de 300/600 W, variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe un incremento mínimo en las concentraciones pseudo-total de Zn. Para una potencia de 100/300/700 W, variaciones de

(3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Zn. Por tanto, el H₂O₂ completa la oxidación pseudo-total de la muestra para dejar en solución a los analitos de Zn. También se observa que la DS presenta valores de 0,376 a 3,202 indicando que existe diferencias mínimas excepto para potencias de 100/300/700 W.

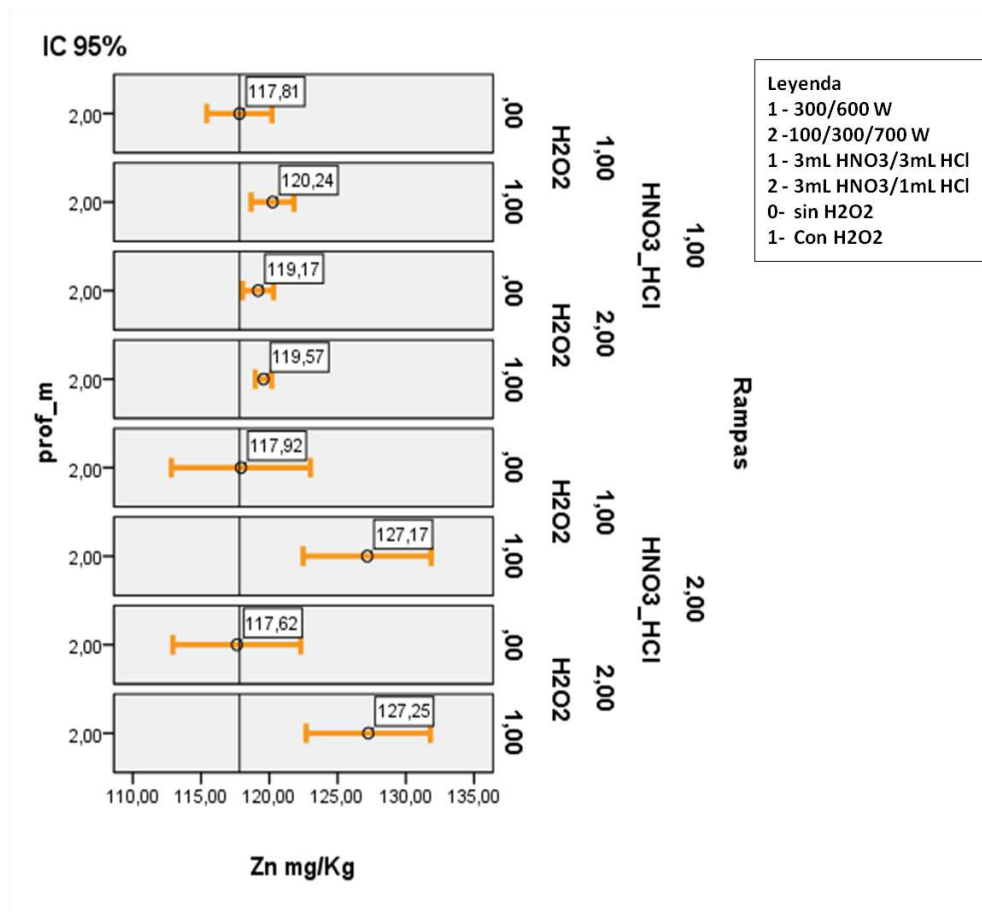


Figura 33: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia HNO₃/H₂O₂

Los resultados obtenidos para la tercera profundidad PK9-3 (2-2,7) m se resumen los datos en la tabla 30. Las concentraciones de Zn varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 29. Concentración pseudo-total de Zn, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl		3 mL	RAMPA						300
HNO3		3 mL							600
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	131,166	$\pm 1,397$	0,878	3,182	129,769	132,563	<129,769;132,563>
HCl		1 mL	RAMPA		300	RAMPA			300
HNO3		3 mL			600				600
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	117,717	$\pm 0,759$	0,477	3,182	116,958	118,476	<116,958;118,476>
HCl		3 mL	RAMPA						100
HNO3		3 mL							300
HNO3		3 mL							700
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	130,360	$\pm 1,787$	1,123	3,182	128,573	132,147	<128,573;132,147>
HCl		1 mL	RAMPA						100
HNO3		3 mL							300
HNO3		3 mL							700
Nro.	Prof. (m)	Código	Zn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	131,250	$\pm 3,043$	1,912	3,182	118,627	129,873	<128,207;134,293>

La tabla 29 resume la concentración pseudo-total de Zn, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 117,717 \pm 0,759 a 131,250 \pm 3,043, indicando que a potencias de 300/600W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Zn. Para una potencia de 100/300/700 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl no existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Zn. Por tanto, a potencias de 300/600 W y 100/300/700 W no afecta considerablemente las concentraciones pseudo total de Zn excepto para (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y potencias de 300/600 W. presentan DS de 0,477 a 1,912 con variaciones mínimas en el análisis de digestión.

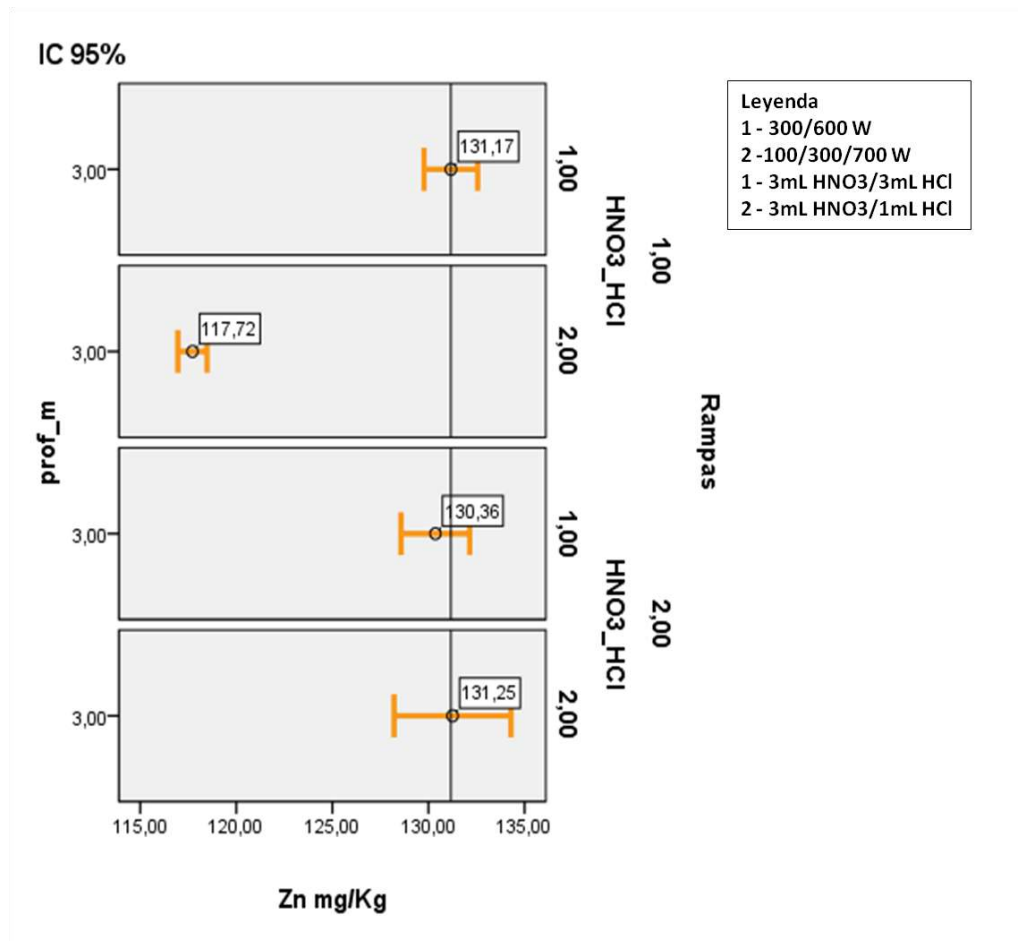


Figura 34: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Zn al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

4.2.5.3. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Mn

Los resultados obtenidos para la primera profundidad PK9-1 (0-0,5) m se resumen en la tabla 30. Las concentraciones de Mn varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 30. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL		RAMPA							300
HNO3 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0-0,5	PK9 1-2	516,387	± 8,612	3,182	3,182	507,78	524,999	<507,775;524,999>
HCl 1 mL		RAMPA			300	RAMPA			300
HNO3 3 mL					600				600
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0-0,5	PK9 1-2	566,398	± 14,697	9,236	3,182	551,7	581,096	<551,701;581,096>

HCl 3 mL		RAMPA							100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0-0,5	PK9 1-2	600,156	± 26,108	16,408	3,182	574,05	626,264	<574,048;624,264>
HCl 1 mL		RAMPA			100	RAMPA			300
HNO3 3 mL					700				700
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0-0,5	PK9 1-2	574,889	± 7,159	4,499	3,182	567,73	582,048	<567,730;582,048>

La tabla 30 indica la concentración pseudo-total de Mn, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 516,387 ± 8,612 a 600,156 ± 26,108, indicando que a potencias de 300/600 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Mn. Para una potencia de 100/300/700 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un incremento mínimo en las concentraciones pseudo-total de Mn. Presentan DS de 7,159 a 26,108 con variaciones en el análisis en la determinación de la digestión.

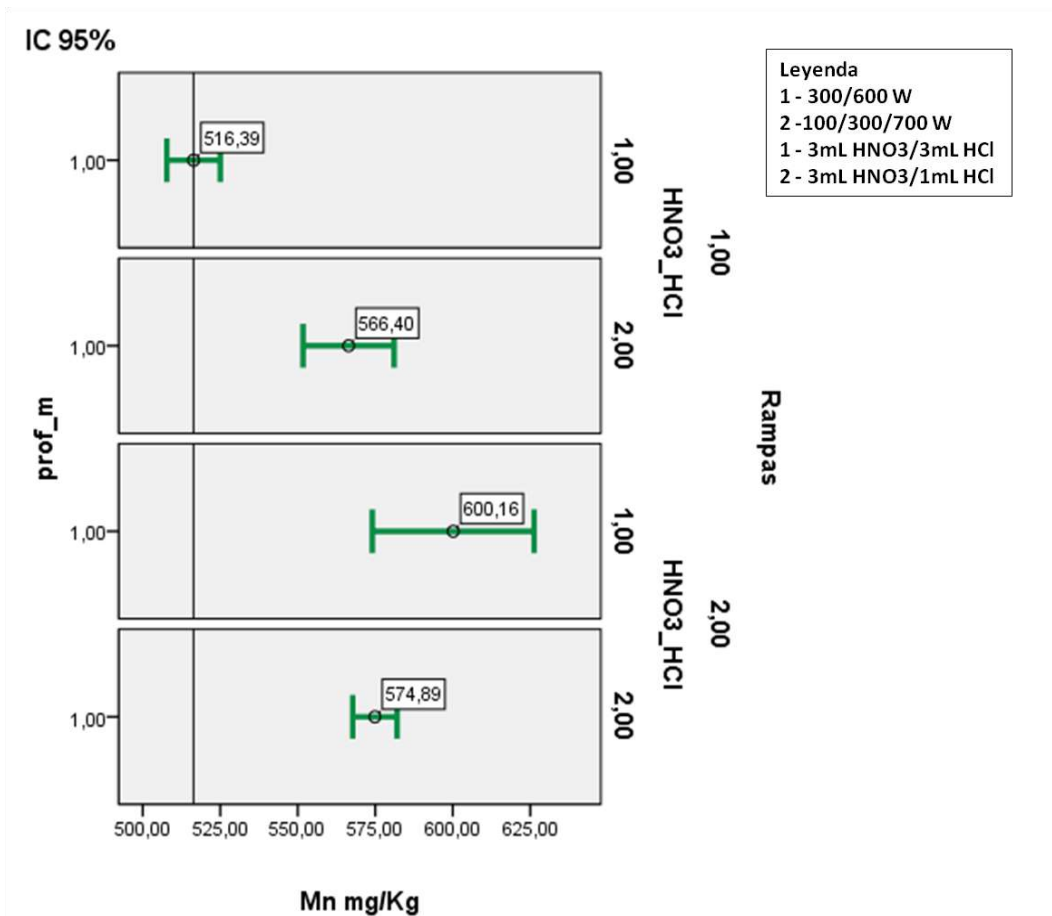


Figura 35: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

La figura 35 muestra el intervalo de confianza indicando que al variar las condiciones de potencia 300/600 W y (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existen diferencias significativas entre las medias y para potencias de 100/300/700 W y (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl no existe diferencias significativas. Por tanto existen diferencias entre las medias al variar potencias de 300/600 W y 100/300/700 W un incremento de la velocidad de calentamiento se produce un incremento de la concentración pseudo-total de Mn.

Los resultados obtenidos para la segunda profundidad PK9-2 (0,5-2) m se resumen en la tabla 31. Las concentraciones de Mn varían según las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y H₂O₂ al 30%. Para la segunda profundidad se ha realizado una oxidación con H₂O₂ al 30% por el elevado contenido de %MO.

Tabla 31. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL		RAMPA		300		Sin Peróxido			
HNO3 3 mL				600					
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	513,761	± 17,477	7,035	4,303	496,284	531,238	<496,284;531,238>

HCl 3 mL		RAMPA		300		Con Peróxido			
HNO3 3 mL				600		1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	569,356	± 13,889	5,591	4,303	555,466	583,245	<496,284;531,238>

HCl 1 mL		RAMPA		300		Sin Peróxido			
HNO3 3 mL				600					
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	403,703	± 3,884	2,441	3,182	399,819	407,587	<399,819;407,587>

HCl 1 mL		RAMPA		300		Con Peróxido			
HNO3 3 mL				600		1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	415,095	± 5,513	3,465	3,182	409,581	420,608	<409,581;420,608>

HCl 3 mL		RAMPA		100		Sin Peróxido			
				300					
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	439,046	± 8,057	5,064	4,303	430,989	447,103	<430,989;447,103>

HCl 3 mL		RAMPA		100		Con Peróxido			
				300		1 mL			
HNO3 3 mL				700					
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	426,461	± 16,397	10,305	4,303	410,064	442,858	<410,064;442,858>

HCl		1 mL	RAMPA		100	Sin Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700				
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	430,139	± 6,161	3,872	3,182	423,978	436,300	<423,978;436,300>
HCl		1 mL	RAMPA		100	Con Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700	1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	0,5-2	PK9-2	426,775	± 12,135	7,626	3,182	414,640	438,910	<414,640;438,910>

La tabla 31 resume la concentración pseudo-total de Mn, al variar las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y con H₂O₂/sin H₂O₂ varían de 403,703 ± 3,884 a 569,356 ± 13,889, indicando que a potencias de 300/600 W, variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Mn. Para una potencia de 100/300/700 W, variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe una disminución en las concentraciones pseudo-total de Mn. Por tanto el H₂O₂ completa la oxidación pseudo-total de la muestra para dejar en solución a los analitos de Mn, por otro lado un incremento de las potencias 100/300/700 las concentraciones disminuye. También se observa que la DS presenta valores de 2,441 a 10,305 indicando que existen diferencias durante el análisis de digestión.

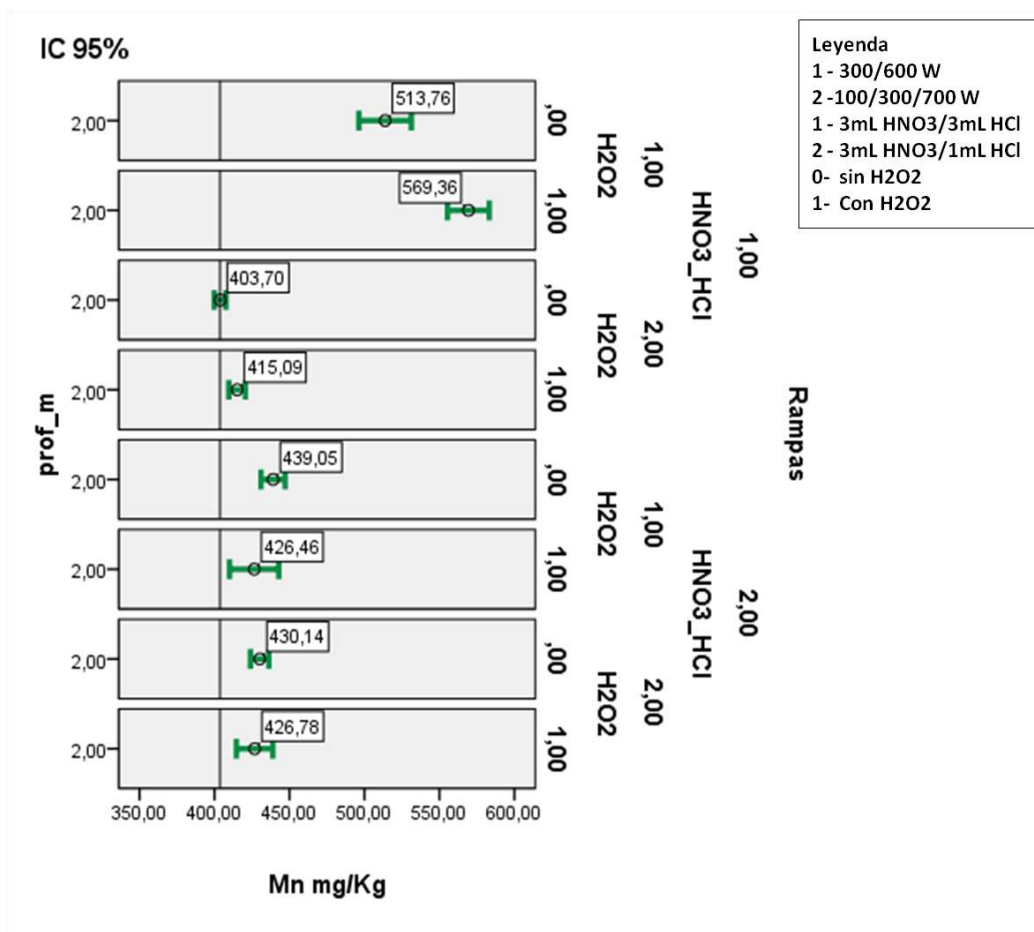


Figura 36: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia HNO₃/HCl y H₂O₂

Los resultados obtenidos para la tercera profundidad PK9-3 (2-2,7) m se resumen en la tabla 32. Las concentraciones de Mn varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 32. Concentración pseudo-total de Mn, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL		RAMPA		300					
HNO3 3 mL		RAMPA		600					
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	144,545	± 7,797	4,900	3,182	136,748	152,341	<136,748;152,341>
HCl 1 mL		RAMPA		300		RAMPA		300	

HNO₃ 3 mL			600						600
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	448,701	± 7,147	4,492	3,182	441,554	455,848	<441,554;455,848>

HCl 3 mL			RAMPA						100
300									
HNO₃ 3 mL			700						700
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	136,142	± 12,057	7,577	3,182	124,085	148,198	<124,085;148,198>
HCl 1 mL			RAMPA						100
300									
HNO₃ 3 mL			700						700
Nro.	Prof. (m)	Código	Mn mg/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	137,276	± 5,527	3,474	3,182	131,749	142,804	<131,749;142,804>

La tabla 32 resume la concentración pseudo-total de Mn, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 144,545 ± 7,797 a 448,701 ± 7,147, indicando que a potencias de 300/600W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe una elevada diferencia en las concentraciones pseudo-total de Mn, debido a los niveles de contaminación que se produjo durante el procedimiento de digestión acida. Para una potencia de 100/300/700 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un mínimo incremento en las concentraciones pseudo-total de Mn. Presentan DS de 3,474 a 7,577 con variaciones en el análisis de digestión.

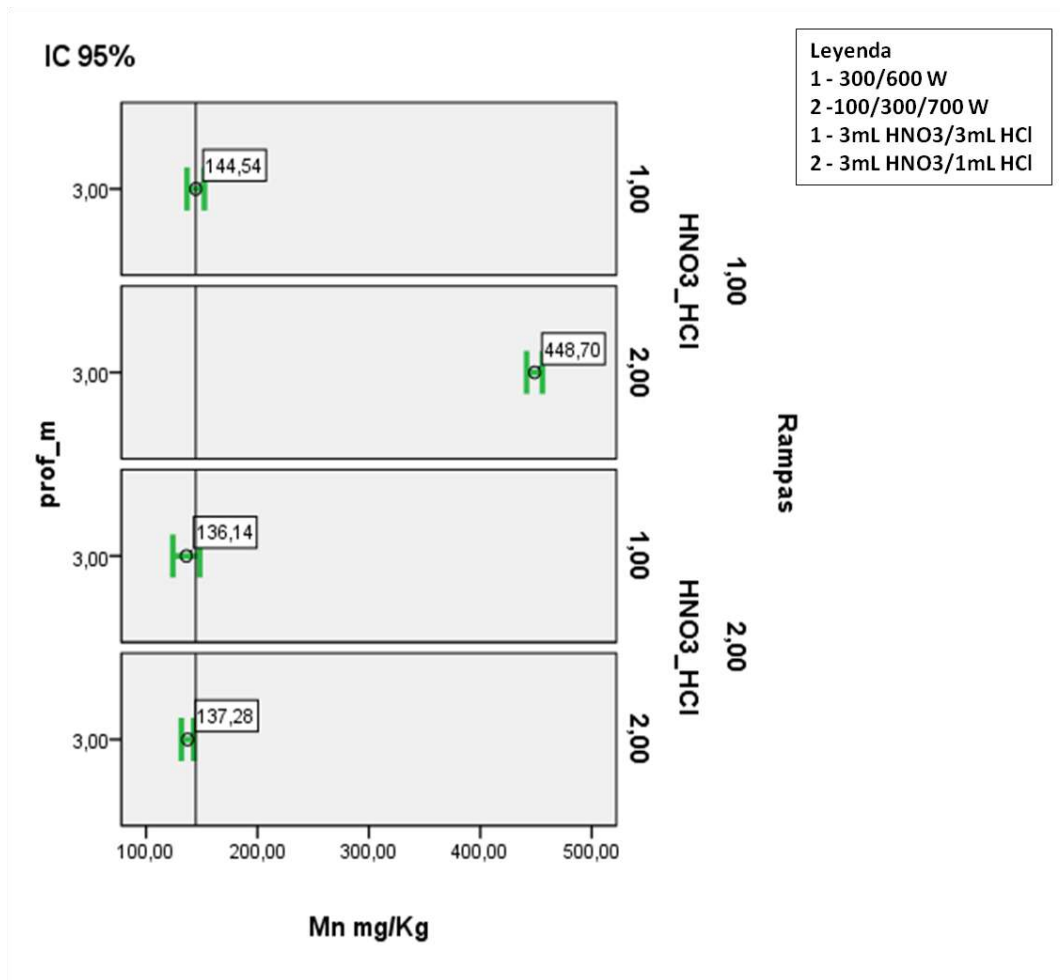


Figura 37: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Mn al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

4.2.5.4. Resultados de las concentraciones pseudo-total de Fe

Los resultados obtenidos para la primera profundidad PK9-1 (0-0,5) m se resumen en la tabla 33. Las concentraciones de Fe varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 33. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-1 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL			RAMPA						300
HNO3 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9 1-2	23,215	± 0,650	0,408	3,182	22,565	23,865	<22,565;23,865>
HCl 1 mL			RAMPA 300			RAMPA			300
HNO3 3 mL			600						600
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9 1-2	21,097	± 0,959	0,603	3,182	20,138	22,057	<22,565;23,865>
HCl 3 mL			RAMPA						100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9 1-2	23,045	± 0,604	0,379	3,182	22,441	23,649	<22,441;23,649>
HCl 1 mL			RAMPA			RAMPA			100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	0-0,5	PK9 1-2	21,158	± 0,960	0,604	3,182	20,198	22,119	<20,198;22,119>

La tabla 33 resume la concentración pseudo-total de Fe, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 21,097 ± 0,959 a 23,215 ± 0,408, indicando que a potencias de 300/600W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un mínimo incremento en las concentraciones pseudo-total de Fe. Para una potencia de 100/300/700 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un mínimo incremento en las concentraciones pseudo-total de Fe. La variación en volumen de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl modifican las concentraciones pseudo-total de Fe. Presentan DS de 0,379 a 0,604 con variaciones mínimas en el análisis de digestión.

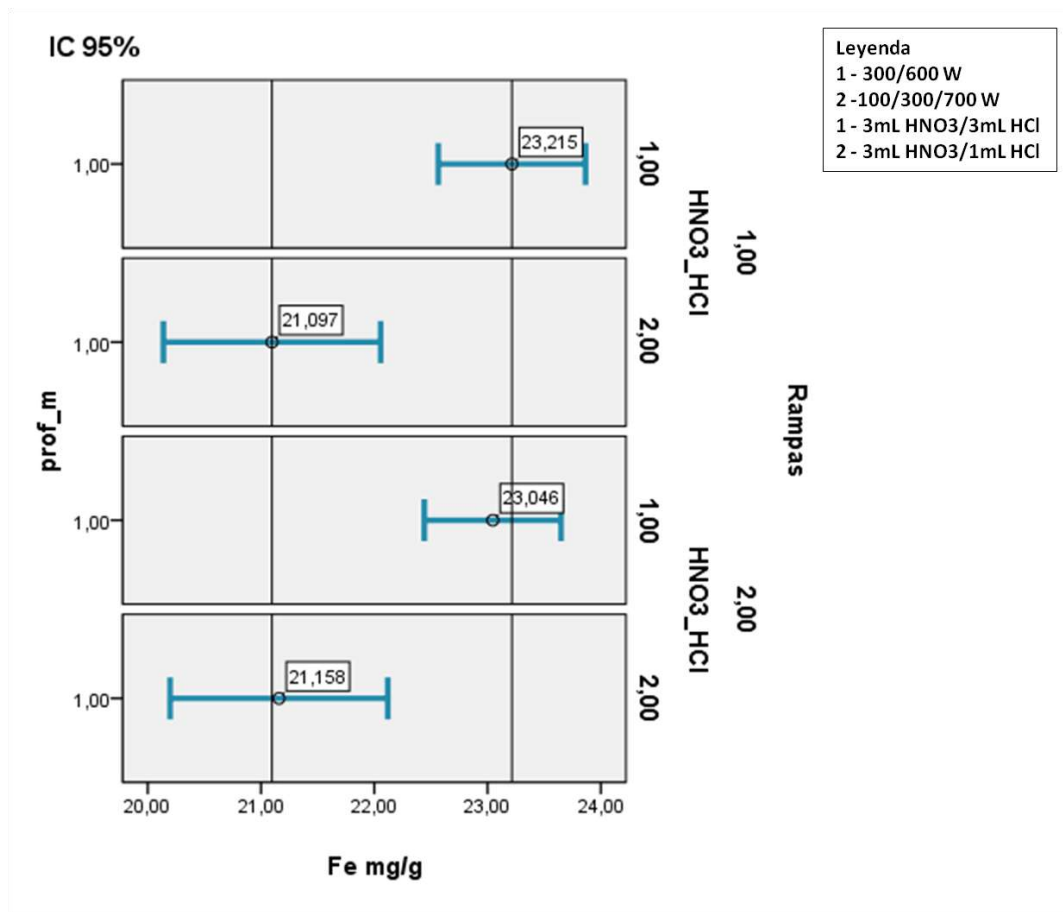


Figura 38: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

Los resultados obtenidos para la segunda profundidad PK9-2 (0,5-2) m se resumen en la tabla 34. Las concentraciones de Fe varían según las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y H₂O₂ al 30%. Para la segunda profundidad se ha realizado una oxidación con H₂O₂ al 30% por el elevado contenido de %MO.

Tabla 34. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-2 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl		3 mL		RAMPA		300		Sin Peróxido	
HNO3		3 mL				600			
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0,5-2	PK9 2-2	25,717	± 2,816	1,134	4,303	22,901	28,533	<22,901;28,533>

HCl		1 mL		RAMPA		300		Sin Peróxido	
HNO3		3 mL				600			
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0,5-2	PK9 2-2	25,800	± 0,226	0,142	3,182	25,574	26,026	<25,574;26,026>

HCl		3 mL		RAMPA		100		Sin Peróxido	
						300			
HNO3		3 mL				700			
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0,5-2	PK9 2-2	28,525	± 4,493	2,824	4,303	24,032	33,018	<24,032;33,018>

HCl		1 mL	RAMPA		100	Sin Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700				
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
2	0,5-2	PK9 2-2	25,615	$\pm 1,141$	0,717	3,182	24,474	26,756	<24,474;26,756>
HCl		1 mL	RAMPA		100	Con Peróxido			
					300				
HNO3		3 mL			700	1 mL			
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	t	Min	Max	IC
6	0,5-2	PK9 2-6	23,452	$\pm 8,287$	5,208	3,182	15,165	31,740	<15,165;31,740>

La tabla 34 resume los datos de la concentración pseudo-total de Fe, al variar las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y con H₂O₂/sin H₂O₂ varían de 23,452 \pm 8,287 a 28,525 \pm 4,493, indicando que a potencias de 300/600 W, variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe un incremento mínimo en las concentraciones pseudo-total de Fe. Para una potencia de 100/300/700 W, variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ al 30% existe una disminución en las concentraciones pseudo-total de Fe.

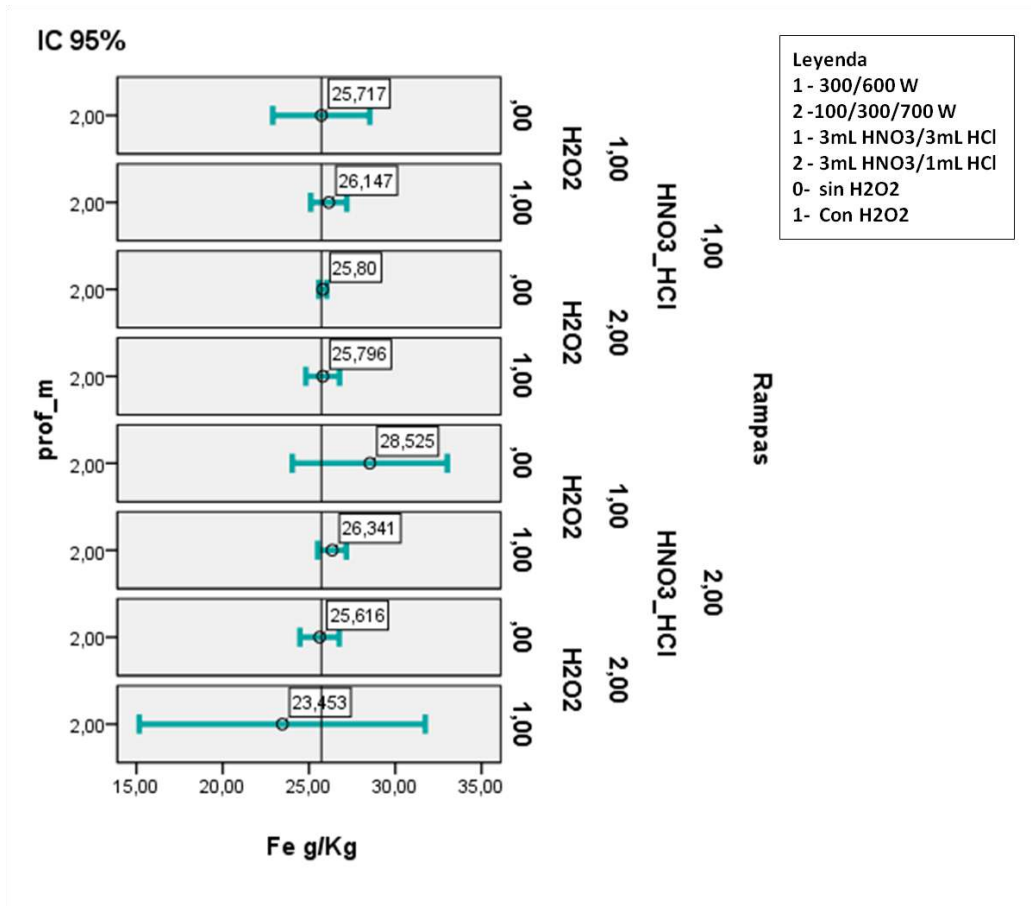


Figura 39: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia HNO₃/HCl y H₂O₂

Los resultados obtenidos para la tercera profundidad PK9-3 (2-2,7) m se resumen en la tabla 35. Las concentraciones de Fe varían según las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl.

Tabla 35. Concentración pseudo-total de Fe, en sedimentos PK9-3 con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W

HCl 3 mL		RAMPA							300
HNO3 3 mL									600
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	25,744	± 0,348	0,219	3,182	25,396	26,092	<25,396;26,092>
HCl 1 mL		RAMPA			300	RAMPA			300
HNO3 3 mL					600				600
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	18,396	± 9,569	6,014	3,182	8,826	27,965	<8,826;27,965>

HCl 3 mL		RAMPA							100
HNO3 3 mL									300
HNO3 3 mL									700
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	26,537	± 0,752	0,472	3,182	25,786	27,289	<25,786;27,289>
HCl 1 mL		RAMPA			100	RAMPA			300
HNO3 3 mL					700				700
Nro.	Prof. (m)	Código	Fe g/kg	EDS	DS	T	Min	Max	IC
1	2,7	PK9 -3	25,515	± 0,922	0,579	3,182	24,593	26,437	<24,593;26,437>

La tabla 35 resume los datos de la concentración pseudo-total de Fe, al variar las condiciones de potencia y volumen de HNO₃/HCl varían de 18,396 ± 9,569 a 26,537 ± 0,752, indicando que a potencias de 300/600W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un incremento en las concentraciones pseudo-total de Fe... Para una potencia de 100/300/700 W y variaciones de (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl existe un mínimo incremento en las concentraciones pseudo-total de Fe. La variación en las concentraciones pseudo-total es por la variación del volumen de HNO₃/HCl y potencia. Presentan DS de 0,219 a 6,014 con variaciones mínimas en el análisis de digestión ácida.

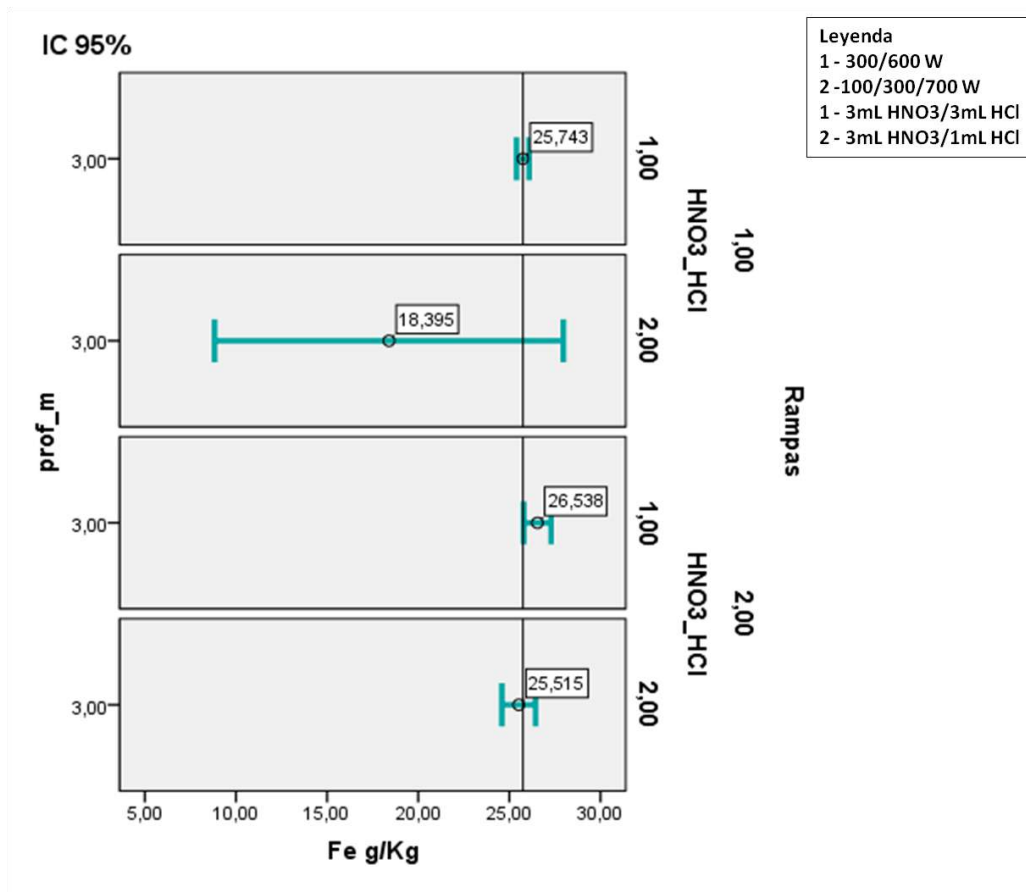


Figura 40: Intervalo de Confianza al 95% de concentraciones pseudo-total de Fe al variar condiciones de potencia y HNO₃/HCl

4.3 RESULTADOS DE LAS CONCENTRACIONES DE LOS ELEMENTOS TRAZA REPRESENTADO EN DISEÑO FACTORIAL DE 2X2

Los resultados obtenidos de las concentraciones pseudo-totales de Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos a diferentes profundidades de PK9 fue determinado con potencias de 300/600 W y 100/300/700 W, volumen (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl y con H₂O₂/sin H₂O₂ al 30% para encontrar la relación o interacción entre estas variables. El análisis estadístico se realiza a través de un diseño factorial 2x2 (ANOVA) con el programa SPSS.

4.3.1. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la primera profundidad PK9-1

La tabla 37 resumen las interacciones de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de la primera profundidad PK9-1 con variables de potencias de 300/600 W y 100/300/700 W y volumen (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl (tabla 36).

Tabla 36. Factores de interacción

Factores inter-sujetos			N
HNO3_HCl	1,00 (3:3)mL		8
	2,00 (3:1) mL		8
Rampa	1,00 300/600 W		8
	2,00 100/300/700 W		8

Tabla 37. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-1(ANOVA)

Pruebas de efectos inter-sujetos						
Origen	Variable dependiente	Tipo III de suma de cuadrados	Gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	Cu mg/kg	388,196 ^a	3	129,399	214,429	0,000
	Zn mg/kg	58,536 ^b	3	19,512	3,061	0,069
	Mn mg/kg	14790,812 ^c	3	4930,271	48,808	0,000
	Fe g/kg	16,105 ^d	3	5,368	20,676	0,000
Interceptación	Cu mg/kg	14372,293	1	14372,293	23816,627	0,000
	Zn mg/kg	239805,6	1	239805,6	37614,518	0,000
	Mn mg/kg	5097795,18	1	5097795,18	50466,551	0,000
	Fe g/kg	7834,994	1	7834,994	30177,105	0,000
HNO3/HCl	Cu mg/kg	59,321	1	59,321	98,302	0,000
	Zn mg/kg	25,801	1	25,801	4,047	0,067
	Mn mg/kg	612,303	1	612,303	6,062	0,030
	Fe g/kg	16,04	1	16,04	61,779	0,000
Rampas	Cu mg/kg	131,515	1	131,515	217,936	0,000
	Zn mg/kg	7,72	1	7,72	1,211	0,293
	Mn mg/kg	8511,769	1	8511,769	84,264	0,000

	Fe g/kg	0,012	1	0,012	0,045	0,836
HNO₃/HCl * rampa	Cu mg/kg	197,36	1	197,36	327,05	0,000
	Zn mg/kg	25,015	1	25,015	3,924	0,071
	Mn mg/kg	5666,74	1	5666,74	56,099	0,000
	Fe g/kg	0,053	1	0,053	0,205	0,659

La tabla 37 muestra un análisis de varianza, para Cu y Fe con sig = 0,000 tienen efecto indicando que al variar el volumen de HNO₃/HCl las concentraciones pseudo-total de dichos analitos varían y para Cu y Mn con sig = 0,000 tienen efecto, indicando que al variar las rampas (potencia) las concentraciones pseudo-total de dichos analitos varían.

El análisis de varianza para Zn y Mn con sig > 0,05 no tienen efecto, indicando que al variar el volumen de HNO₃/HCl las concentraciones pseudo-total de los analitos no son modificados y para Mn y Fe con sig > 0,05 no tienen efecto, indicando que al variar las rampas (potencia) las concentraciones pseudo-total de los analitos no son modificados.

El análisis de varianza para Zn y Fe con sig = 0,000 no presentan interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, indicando que al variar las condiciones de HNO₃/HCl y Rampas las concentraciones pseudo-total no incrementan y para Zn y Mn con sig > 0,05 presentan interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, indicando que al variar las condiciones de HNO₃/HCl y Rampas existe un incremento de las concentraciones pseudo-total.

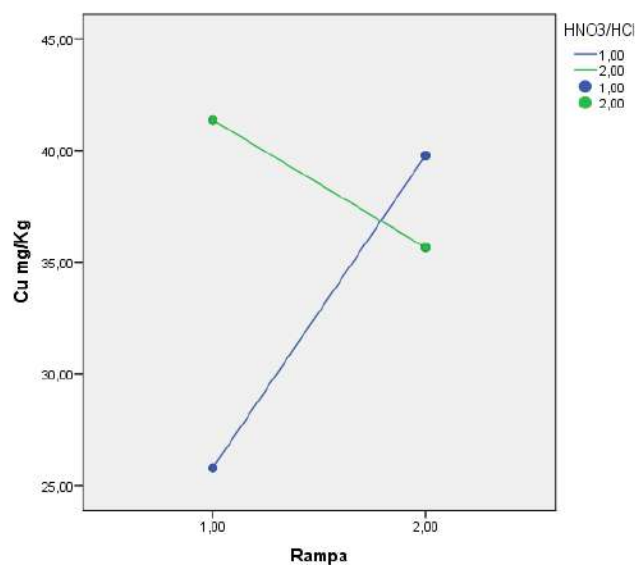


Figura 41: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

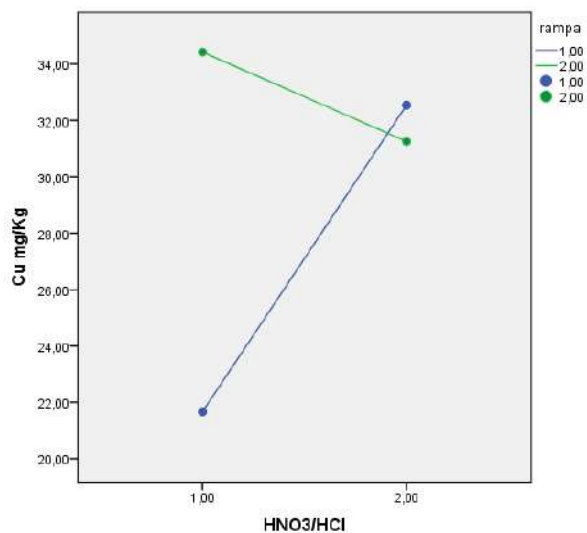


Figura 42: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 41 y 42 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total de Cu incrementan y con volumen (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia de 300/600 W las concentraciones pseudo-total disminuye, por tanto el procedimiento optimo es con volumen (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia de 300/600 W y que actúan de manera independiente.

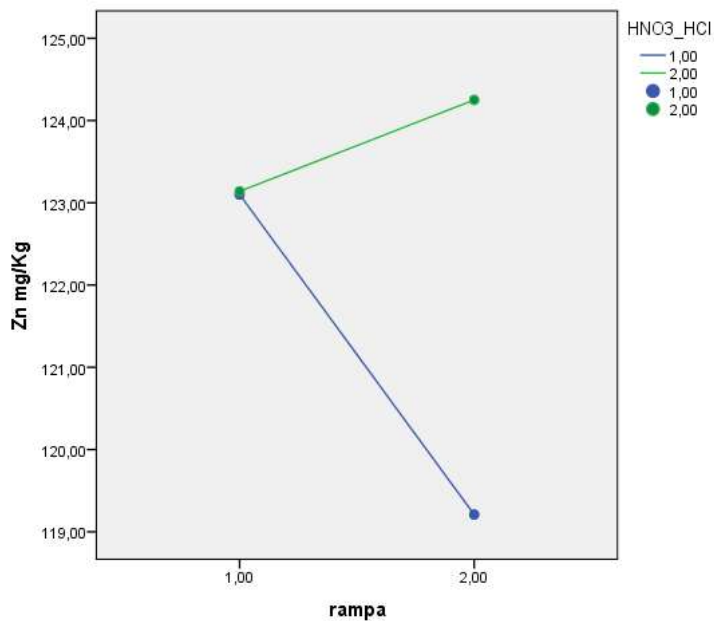


Figura 43: Diagrama factorial 2x2 para Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

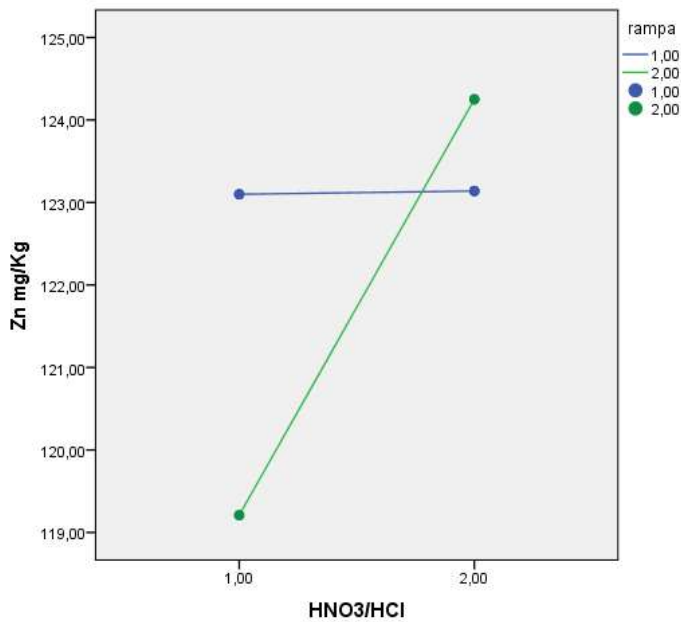


Figura 44: Diagrama factorial 2x2 para Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 43 y 44 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total de Zn son mayores y a medida que se aumenta la potencia 100/300/700 W y volumen (3:1)

mL HNO₃/HCl disminuye. Con volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total disminuye y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Zn se incrementa; por tanto, el procedimiento óptimo es con volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia de 100/300/7000 W donde indica que un factor depende del otro factor.

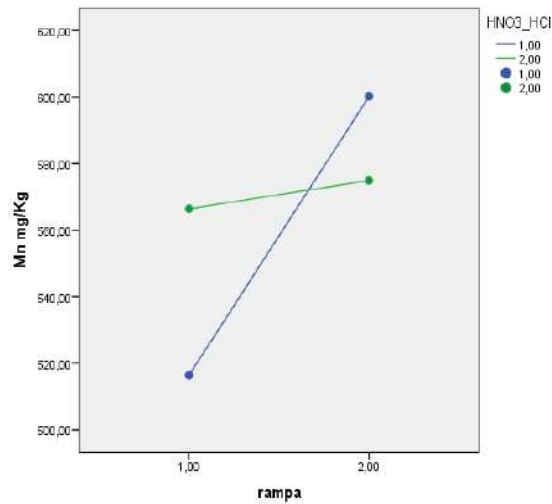


Figura 45: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

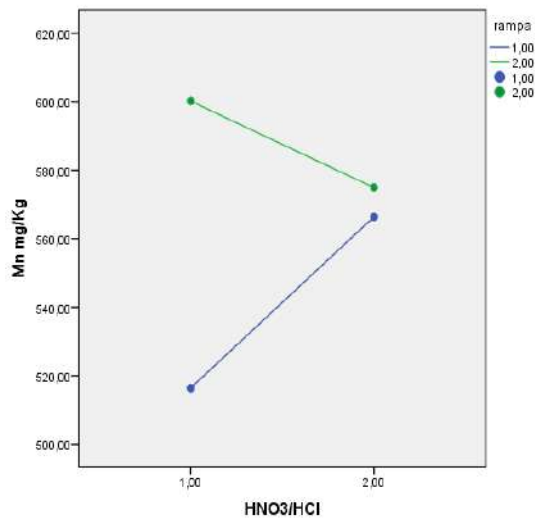


Figura 46: Diagrama factorial 2x2 para Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 45 y 46 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Mn son mayores y para un volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye. Con volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total disminuye y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Mn se incrementa, por tanto el procedimiento óptimo es con volumen (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia de 100/300/7000 W donde indica que un factor depende del otro factor.

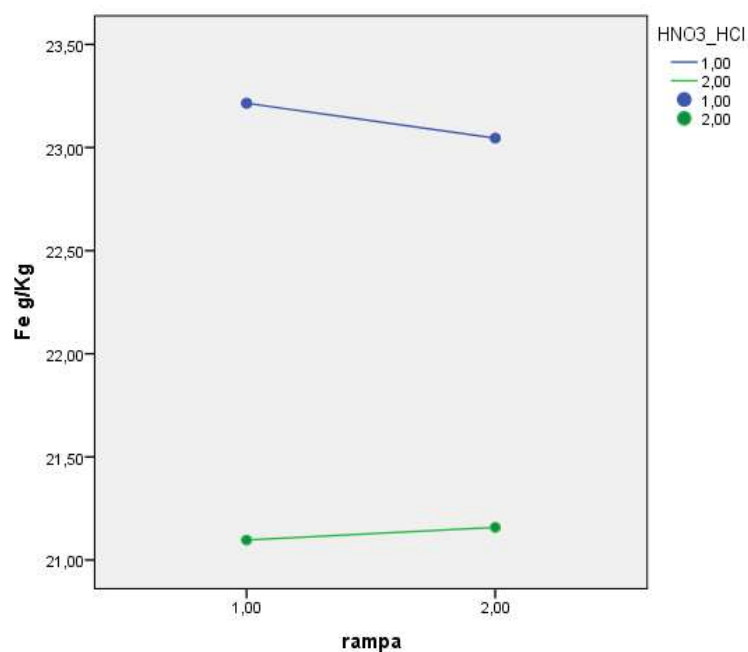


Figura 47: Diagrama factorial 2x2 para Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

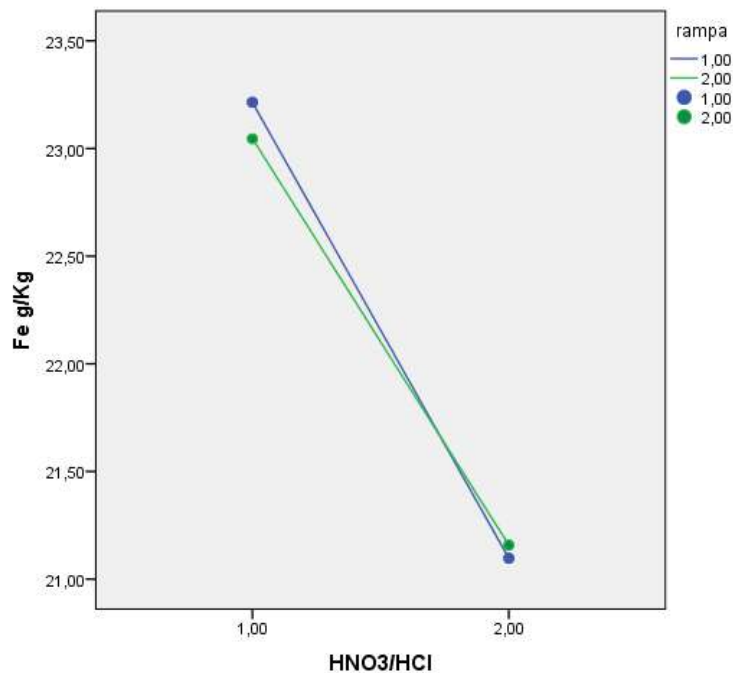


Figura 48: Diagrama factorial 2x2 para Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

La figura 47 y 48 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total de Mn son mayores y a medida que se aumenta la potencia 100/300/700 W la concentración disminuye y a volumen (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W la concentración pseudo-total de Mn aumenta. Con volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total disminuye y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Mn disminuyen de igual manera, por tanto el procedimiento óptimo es con volumen (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia de 300/600 W donde indica que un factor depende del otro factor.

4.3.2. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la segunda profundidad PK9-2

La tabla 39 resumen las interacciones de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de la segunda profundidad PK9-2 con variables de potencias de 300/600 W y 100/300/700 W y volumen (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl (tabla 36).

La tabla 39 resumen las interacciones de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de la segunda profundidad PK9-2 con variables de potencias de 300/600 W, 100/300/700 W, volumen (3:3) mL, (3:1) mL HNO₃/HCl y H₂O₂ (tabla 38).

Tabla 38. Factores de interacción

Factores		N
Rampas	1,00	14
	2,00	16
Vol_mL	1,00	14
	2,00	16
H2O2	,00	15
	1,00	15

Tabla 39. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-2(ANOVA)

Pruebas de efectos inter-sujetos

Origen		Tipo III de suma de cuadrados	Gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	Cu mg/kg	1139,226 ^a	7	162,747	12,933	,000
	Zn mg/kg	445,902 ^b	7	63,700	12,516	,000
	Mn mg/kg	74567,054 ^c	7	10652,436	282,239	,000
	Fe g/kg	52,970 ^d	7	7,567	1,490	,222
Interceptación	Cu mg/kg	54568,228	1	54568,228	4336,401	,000
	Zn mg/kg	431354,777	1	431354,777	84752,494	,000
	Mn mg/kg	6062679,973	1	6062679,973	160632,299	,000
	Fe g/kg	19851,546	1	19851,546	3908,037	,000
Rampas	Cu mg/kg	383,654	1	383,654	30,488	,000
	Zn mg/kg	80,039	1	80,039	15,726	,001
	Mn mg/kg	14869,697	1	14869,697	393,977	,000
	Fe g/kg	,104	1	,104	,020	,887
Vol_mL	Cu mg/kg	44,776	1	44,776	3,558	,073
	Zn mg/kg	,107	1	,107	,021	,886
	Mn mg/kg	34375,786	1	34375,786	910,795	,000

	Fe g/kg	16,981	1	16,981	3,343	,081
H2O2	Cu mg/kg	18,475	1	18,475	1,468	,238
	Zn mg/kg	217,407	1	217,407	42,716	,000
	Mn mg/kg	1202,220	1	1202,220	31,853	,000
	Fe g/kg	7,097	1	7,097	1,397	,250
rampas * Vol_mL	Cu mg/kg	486,193	1	486,193	38,637	,000
	Zn mg/kg	,393	1	,393	,077	,784
	Mn mg/kg	30182,514	1	30182,514	799,694	,000
	Fe g/kg	14,114	1	14,114	2,778	,110
Vol_mL * H2O2	Cu mg/kg	120,274	1	120,274	9,558	,005
	Zn mg/kg	1,266	1	1,266	,249	,623
	Mn mg/kg	564,798	1	564,798	14,964	,001
	Fe g/kg	,079	1	,079	,016	,902
rampas * H2O2	Cu mg/kg	121,634	1	121,634	9,666	,005
	Zn mg/kg	118,972	1	118,972	23,376	,000
	Mn mg/kg	3174,471	1	3174,471	84,108	,000
	Fe g/kg	10,511	1	10,511	2,069	,164
rampas * Vol_mL * H2O2	Cu mg/kg	14,759	1	14,759	1,173	,291
	Zn mg/kg	2,672	1	2,672	,525	,476
	Mn mg/kg	1317,304	1	1317,304	34,902	,000
	Fe g/kg	,096	1	,096	,019	,892

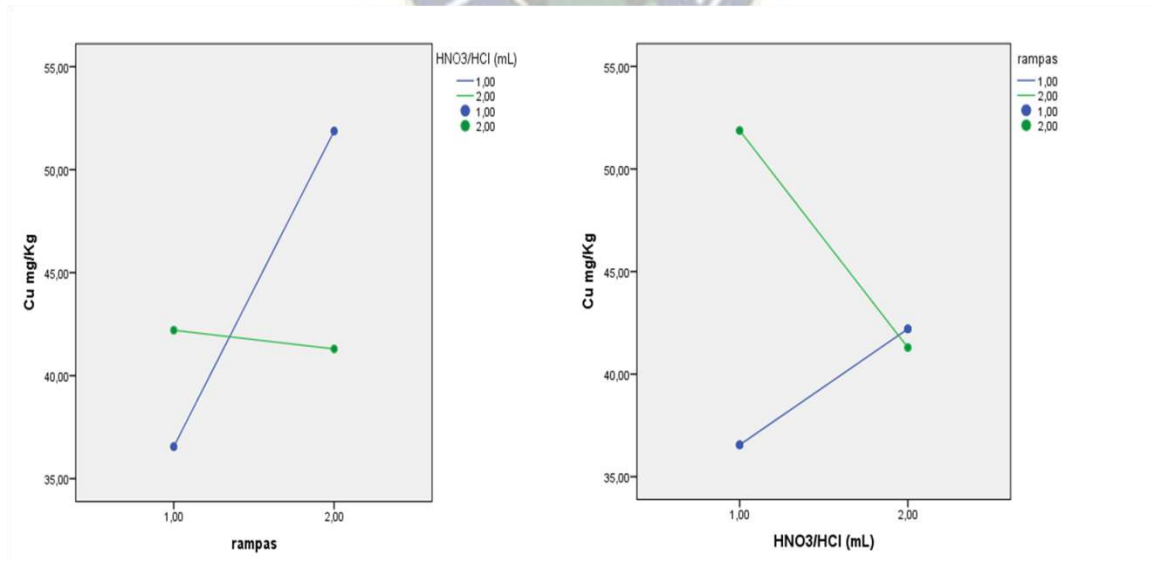


Figura 49: a) Interacción de potencia vs volumen: b) Interacción volumen vs potencia

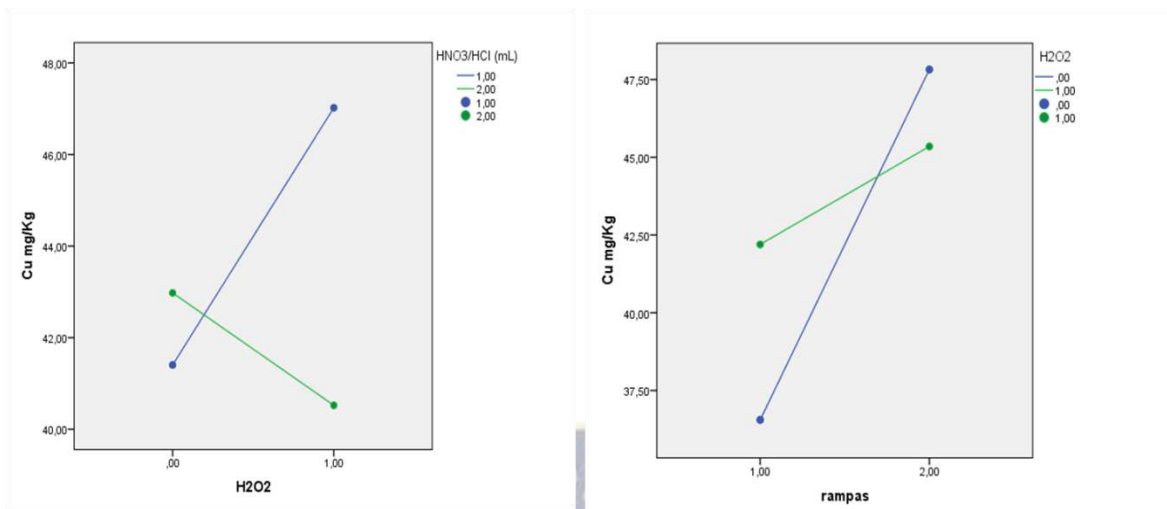


Figura 50: a) Interacción de H₂O₂ vs volumen: b) Interacción volumen vs H₂O₂

Las figuras 49 y 50 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas y H₂O₂ al 30%, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Cu son mayores y a medida que se disminuye la potencia 300/600 W y volumen (3:3) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Cu. Con volumen (3:3) mL HNO₃/HCl con 1 mL H₂O₂ al 30%, existe mayor concentración de Cu y sin H₂O₂ y un volumen (3:1) mL HNO₃/HCl es baja la concentración pseudo-total de Cu. Para una potencia 100/300/700 W y sin H₂O₂ se tiene mayor concentración pseudo-total de Cu esto debido que a mayor potencia no se necesita de un oxidante como lo es el H₂O₂; por tanto, con una potencia de 300/600 W y 1 mL de H₂O₂ y con una potencia de 100/300/700 W y sin H₂O₂ se obtiene mayor concentración pseudo-total de Cu.

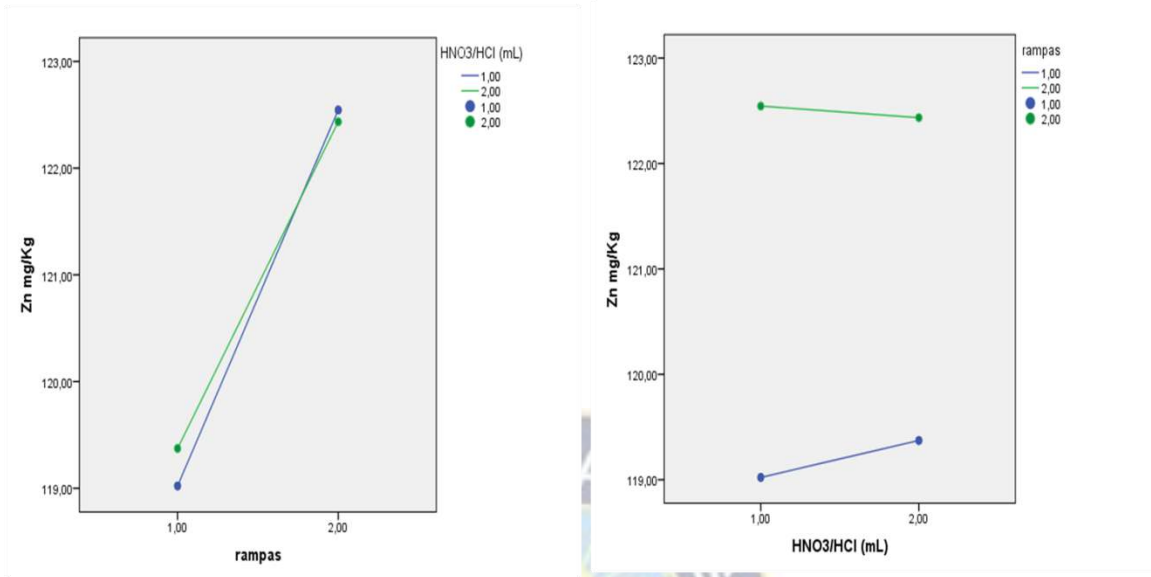


Figura 51: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia

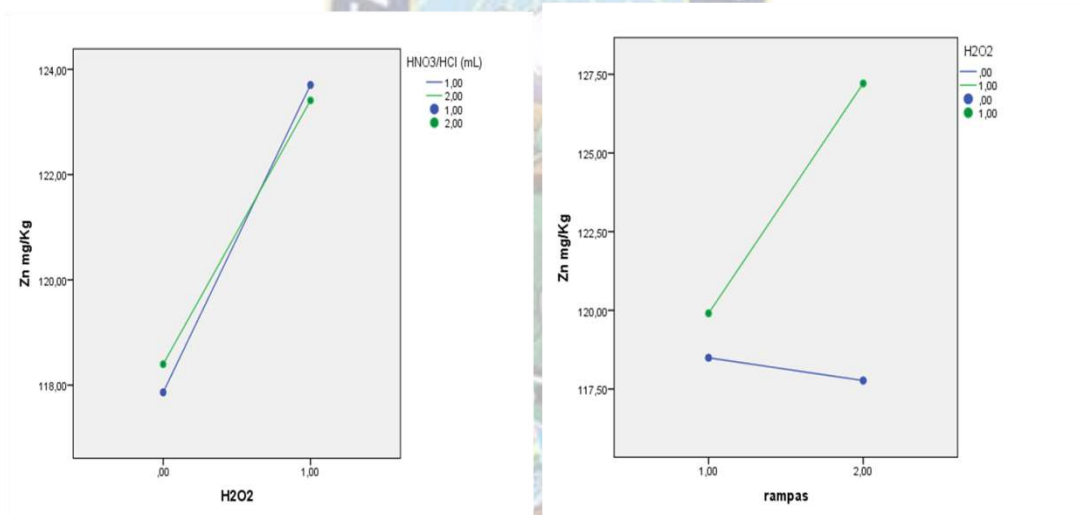


Figura 52: a) Interacción de H₂O₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H₂O₂

Las figuras 51 y 52 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas y H₂O₂ al 30%, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Zn son mayores y a medida que se disminuye la potencia 300/600 W y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Zn. Para un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl con potencia 300/600 W también se obtiene mayor concentración pseudo-total de Zn y aun así es más bajo la concentración de Zn, por tanto a mayor potencia y volúmenes iguales de HNO₃/HCl son las mejores. Por tanto, para un

volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl con un 1 mL de H₂O₂ y una potencia de 100/300/700 W son las mejores condiciones para obtener mayor concentración pseudo total de Zn, lo cual indica que si interfiere los factores y dependen uno del otro.

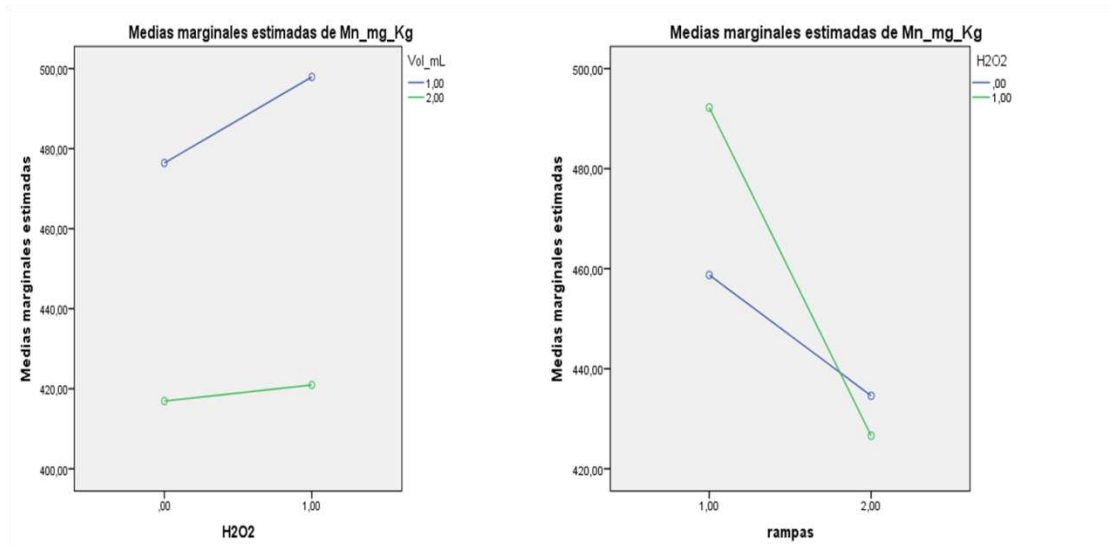


Figura 53: a) Interacción de H₂O₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H₂O₂

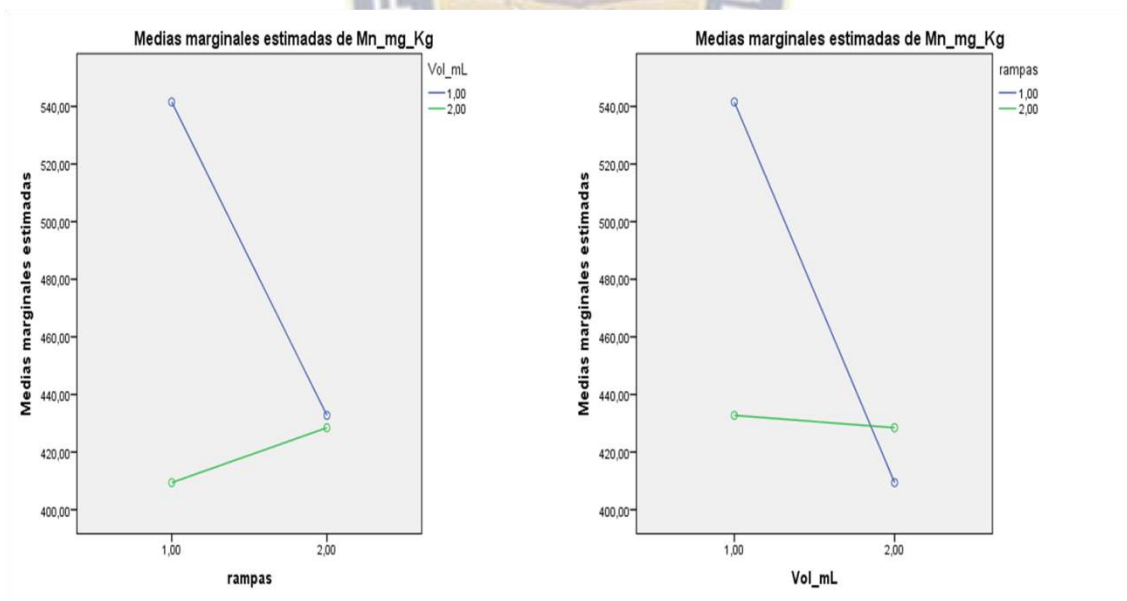


Figura 54: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia

Las figuras 53 y 54 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas y H₂O₂ al 30%, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl con 1 mL H₂O₂ al 30%, y potencia 300/600 W las concentraciones pseudo-total de Mn son mayores y a medida que se

aumenta la potencia 100/300/700 W y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Mn. Con volumen (3:1) mL HNO₃/HCl con 1 mL H₂O₂ al 30%, existe menor concentración de Mn y sin H₂O₂ y un volumen (3:1) mL HNO₃/HCl es baja la concentración pseudo-total de Mn. Para una potencia 300/600 W y sin H₂O₂ se tiene mayor concentración pseudo-total de Mn.

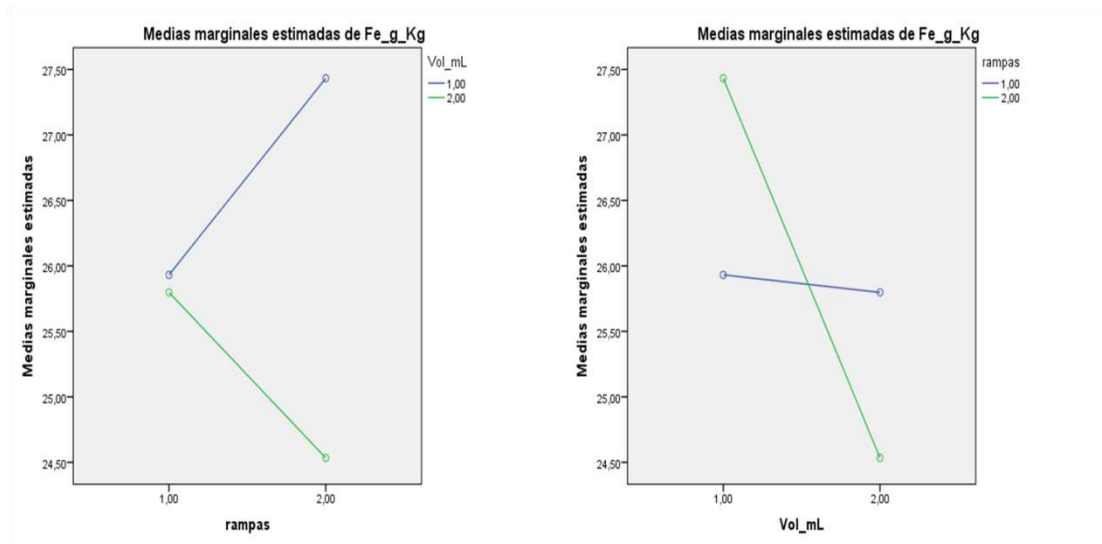


Figura 55: a) Interacción de potencia vs volumen; b) Interacción volumen vs potencia

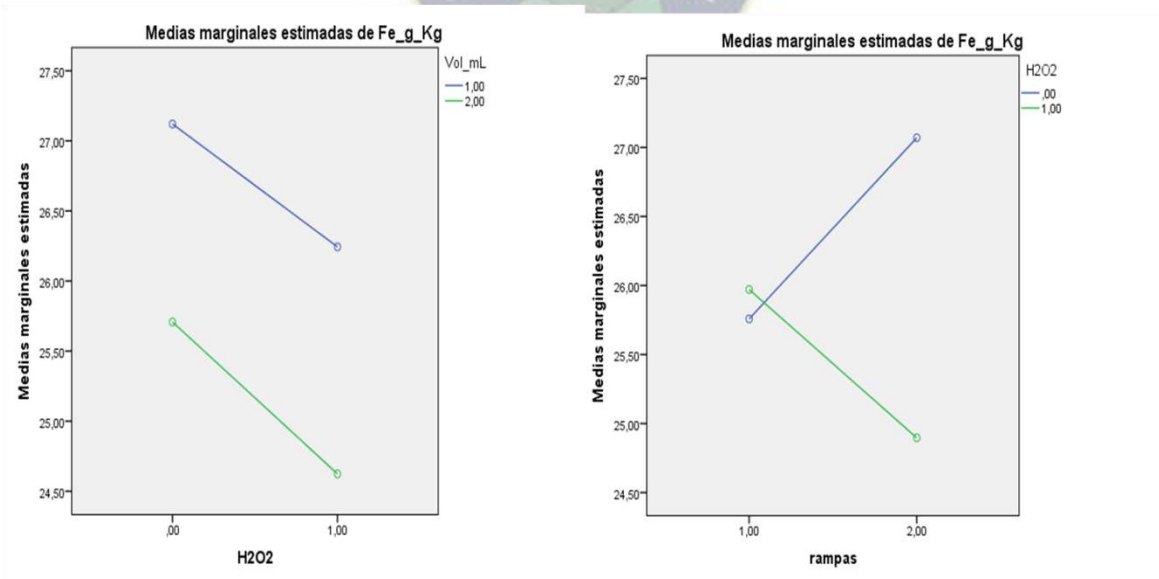


Figura 56: a) Interacción de H₂O₂ vs volumen; b) Interacción volumen vs H₂O₂

Las figuras 55 y 56 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas y H₂O₂ al 30%, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Fe son mayores y a medida que se disminuye la potencia 300/600 W y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Fe. Para un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl sin H₂O₂ con potencia 100/300/700 W también se obtiene mayor concentración pseudo-total de Fe y para potencia bajas 300/600 W aun así es más bajo la concentración de Fe, por tanto a mayor potencia y volúmenes iguales de HNO₃/HCl son las mejores. Por tanto para un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y sin H₂O₂ y una potencia de 100/300/700 W son las mejores condiciones para obtener mayor concentración pseudo total de Zn, lo cual indica que si interfiere los factores y dependen uno del otro.

4.3.3. Resultados de las concentraciones de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe para la tercera profundidad PK9-3

La tabla 41 resumen las interacciones de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Fe; Mn y Zn en sedimentos de la tercera profundidad PK9-3 con variables de potencias de 300/600 W y 100/300/700 W y volumen (3:3) mL y (3:1) mL HNO₃/HCl (tabla 40).

La tabla 41 resumen las interacciones de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos de la tercera profundidad PK9-3 con variables de potencias de 300/600 W, 100/300/700 W, volumen (3:3) mL, (3:1) mL HNO₃/HCl y H₂O₂ (tabla 40).

Tabla 40. Factores de interacción

Factores inter-sujetos		N
Rampas	1,00	8
	2,00	8
HNO3_HCl	1,00	8
	2,00	8

Tabla 41. Interacción de las concentraciones pseudo-total de elementos traza Cu, Zn, Mn y Fe de PK9-3 (ANOVA)

Pruebas de efectos inter-sujetos

Origen		Tipo III de suma de cuadrados	gl	Cuadrático promedio	F	Sig.
Modelo corregido	Cu mg/kg	899,986 ^a	3	299,995	63,044	,000
	Zn mg/kg	525,286 ^b	3	175,095	118,356	,000
	Mn mg/kg	287315,485 ^c	3	95771,828	3370,304	,000
	Fe g/kg	172,710 ^d	3	57,570	6,263	,008
Interceptación	Cu mg/kg	27295,996	1	27295,996	5736,247	,000
	Zn mg/kg	260603,103	1	260603,103	176155,356	,000
	Mn mg/kg	751106,489	1	751106,489	26432,167	,000
	Fe g/kg	9252,516	1	9252,516	1006,531	,000
Rampas	Cu mg/kg	25,827	1	25,827	5,427	,038
	Zn mg/kg	161,951	1	161,951	109,471	,000
	Mn mg/kg	102289,950	1	102289,950	3599,683	,000
	Fe g/kg	62,647	1	62,647	6,815	,023
HNO3_HCl	Cu mg/kg	231,435	1	231,435	48,636	,000
	Zn mg/kg	157,728	1	157,728	106,617	,000
	Mn mg/kg	93202,900	1	93202,900	3279,901	,000
	Fe g/kg	70,057	1	70,057	7,621	,017
Rampas * HNO3_HCl	Cu mg/kg	642,724	1	642,724	135,068	,000
	Zn mg/kg	205,607	1	205,607	138,981	,000
	Mn mg/kg	91822,636	1	91822,636	3231,328	,000
	Fe g/kg	40,006	1	40,006	4,352	,059



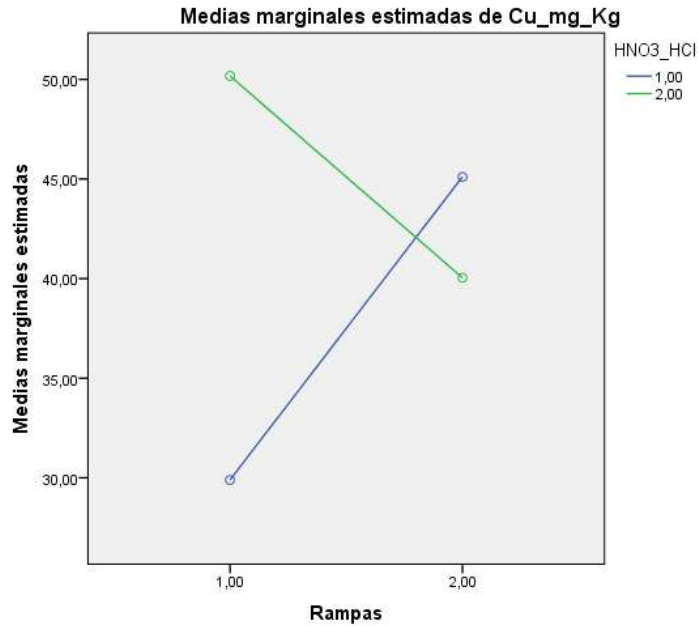


Figura 57: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

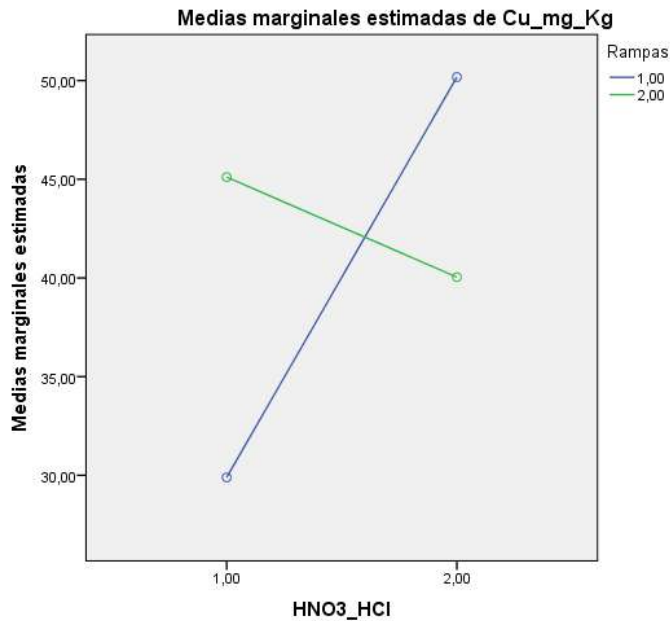


Figura 58: Diagrama factorial 2x2 para el Cu variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 57 y 58 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:1) HNO₃/HCl y a una potencia 300/600 W se obtiene mayor concentración pseudo-total de Cu y al contrario con mayor potencia 100/300/700 W y

volumen de (3:3) HNO_3/HCl son bajas las concentraciones pseudo-total de Cu. Para un volumen de (3:3) HNO_3/HCl y a una potencia de 300/600 W se tiene mayor concentración de pseudo-total de Cu, por lo cual si existe interacción entre los factores dependiendo uno del otro factor.

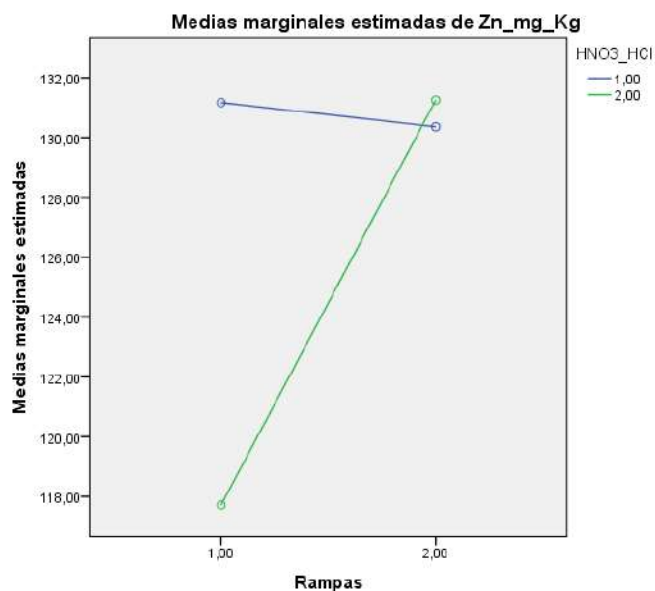


Figura 59: Diagrama factorial 2x2 para el Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO_3/HCl



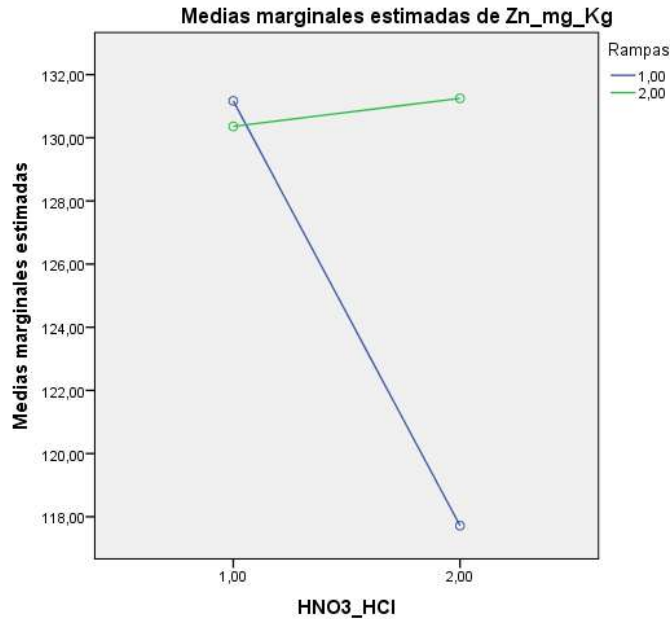


Figura 60: Diagrama factorial 2x2 para el Zn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 59 y 60 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:1) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Zn son mayores y a medida que se disminuye la potencia 300/600 W y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Zn. Para un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl con potencia 300/600 W menor concentración pseudo-total de Zn y para potencia bajas 300/600 W y un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl por tanto a mayor potencia y volúmenes iguales de HNO₃/HCl son las mejores condiciones para obtener mayor concentración pseudo total de Zn, lo cual indica que si interfiere los factores y dependen uno del otro.

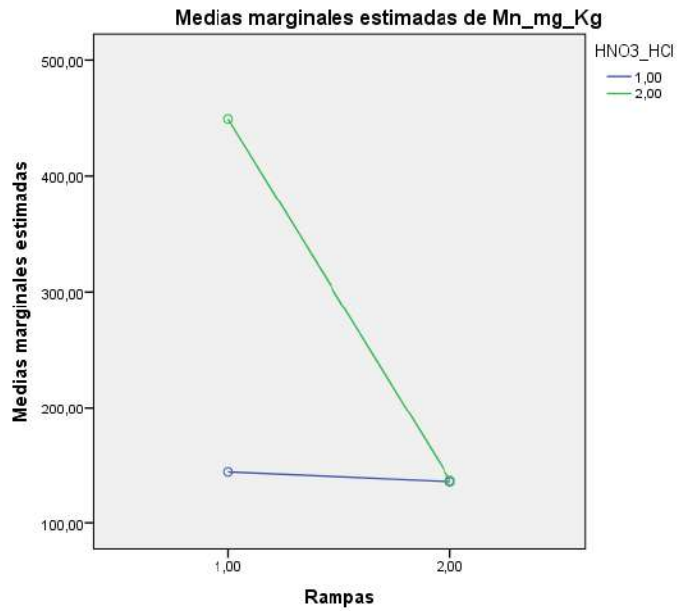


Figura 61: Diagrama factorial 2x2 para el Mn variando de potencia y el volumen de HNO3/HCl

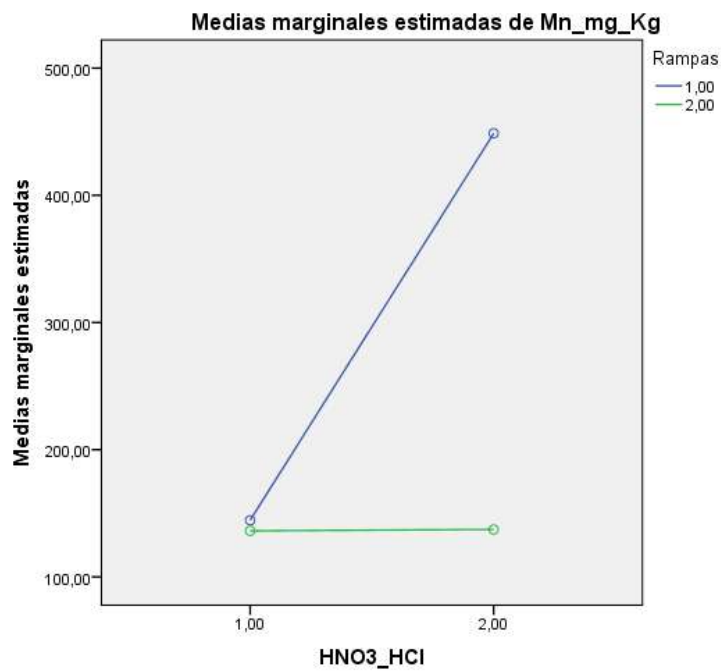


Figura 62: Diagrama factorial 2x2 para el Mn variando la rampa de potencia y el volumen de HNO3/HCl

Las figuras 61 y 62 muestra la interacción entre HNO_3/HCl *Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:1) HNO_3/HCl y a una potencia 300/600 W se obtiene mayor concentración pseudo-total de Mn y al contrario con mayor potencia 100/300/700 W y a mayor volumen de (3:3) HNO_3/HCl son bajas las concentraciones pseudo-total de Mn. Para un volumen de (3:3) HNO_3/HCl y a una potencia de 300/600 W se tiene mayor concentración de pseudo-total de Mn; por lo cual, si existe interacción entre los factores dependiendo uno del otro factor.

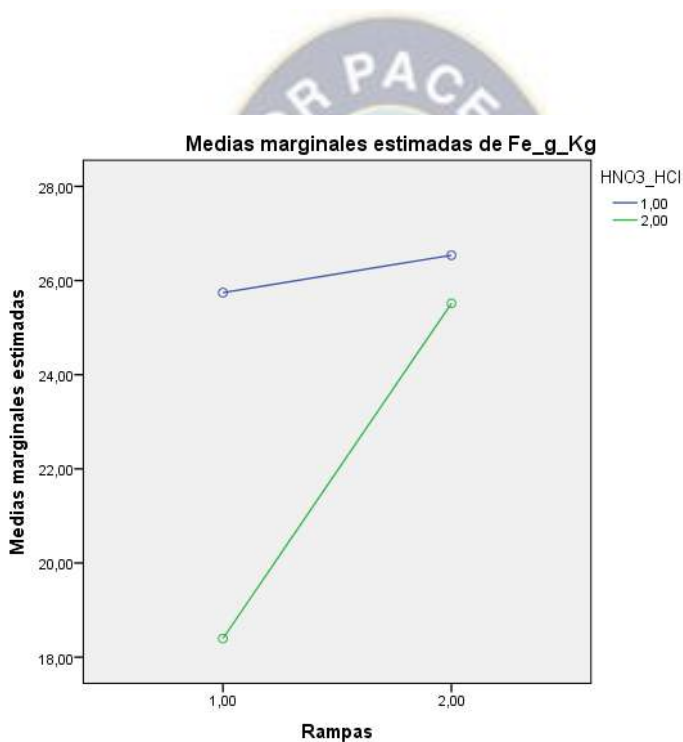


Figura 63: Diagrama factorial 2x2 para el Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO_3/HCl

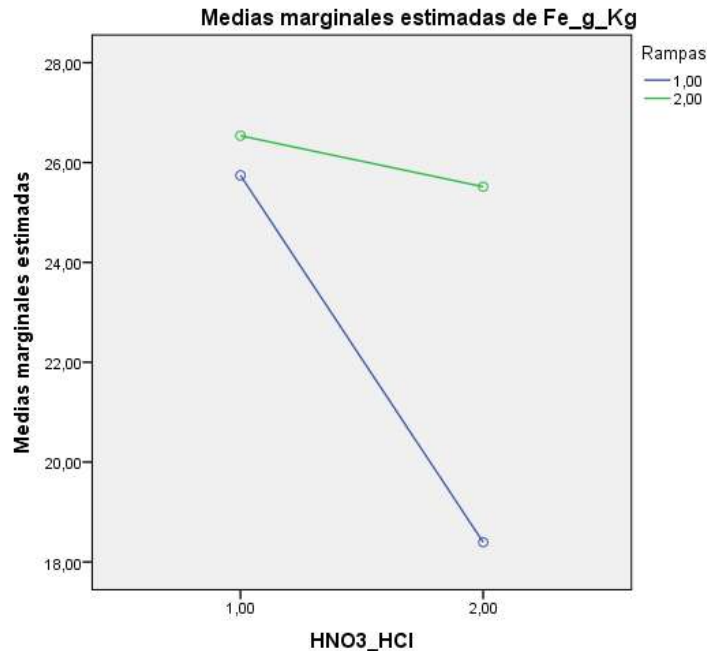
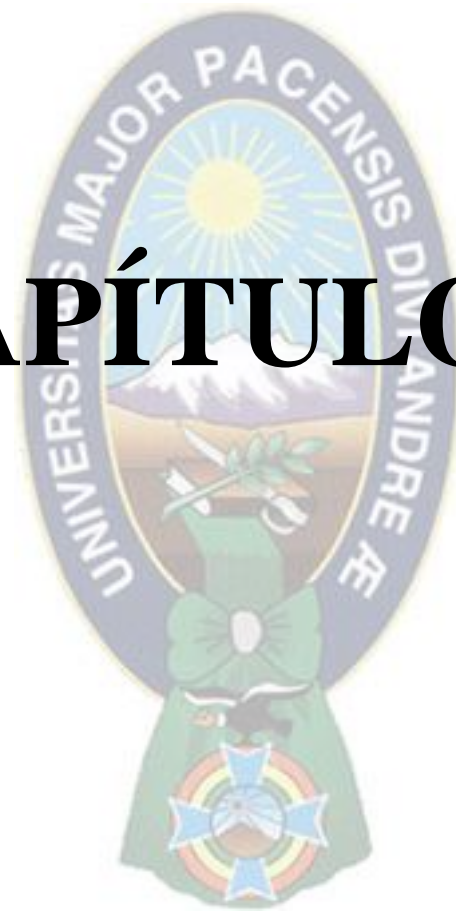


Figura 64: Diagrama factorial 2x2 para el Fe variando la rampa de potencia y el volumen de HNO₃/HCl

Las figuras 63 y 64 muestra la interacción entre HNO₃/HCl*Rampas, la cual indica que a un volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W las concentraciones pseudo-total de Fe son mayores y a medida que se disminuye la potencia a 300/600 W y volumen (3:1) mL HNO₃/HCl disminuye la concentración de Fe. Para un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl con potencia 100/300/700 W mayor concentración pseudo-total de Fe y para potencia bajas 300/600 W y un volumen (3:3) mL HNO₃/HCl; por tanto, a mayor potencia y volúmenes iguales de HNO₃/HCl son las mejores condiciones para obtener mayor concentración pseudo total de Fe, lo cual indica que si interfiere los factores y dependen uno del otro.

CAPÍTULO V



5. CONCLUSIONES

En conclusión se ha optimizado el método de digestión acida en microondas para la determinación de la concentración pseudo-total de Cu, Zn, Mn y Fe en sedimentos a tres diferentes profundidades de un piezómetro PK-9 ubicado en la parte baja de la Cuenca Katari del Altiplano Boliviano estudio realizado por el proyecto Polución y Bioremediación Acuática en el 2015.

Los valores de pH para la primera (0-0,5) m y segunda (0,5-2) m profundidad indican una alcalinidad muy débil en medio acuoso y para la tercera profundidad indica muy alcalino con un alto contenido de carbonato de calcio. La primera (0-0,5) m y tercera (2,7) m profundidad presentan baja conductividad eléctrica (CE) sin problemas de acumulación de sales y la segunda (0,5-2) m profundidad presenta un alto contenido de acumulación de sales. La primera (0-0,5) m y tercera (2,7) m profundidad presenta contenidos de %MO baja y con un alto contenido de %MO en la segunda (0,5-2) m profundidad, donde disminuye la disponibilidad de los metales por complejación.

En cuanto al material de referencia para utilizar en los análisis de digestión ácida en microondas es el MRC MESS-3 es el más adecuado por los datos obtenidos en el presente trabajo que son para los análisis de los analitos Cu, Fe, Mn y Zn excepto para el cobre q no fue tan óptimo en este trabajo pero adecuando algunos parámetro para el Cu se puede tener mejores resultados.

Los factores que se variaron para optimizar el método de digestión acida fue potencia 300/600 W y 100/300/700 W, volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y (3:1) mL HNO₃/HCl, tiempo de digestión y con H₂O₂/sin H₂O₂ para la determinación de la concentración pseudo-total de Cu, Zn, Mn y Fe en dos materiales de referencias certificada MESS-3 (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) y C17-2 (Certificate of Analysis Metals in Soil).

Las concentraciones pseudo-total de Cu para MRC MESS-3 (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) con factores de potencia 300/600 W, (3:3) mL HNO₃/HCl, predigestión de 3 h y sin H₂O₂ es relativamente óptima para la determinación de la concentración pseudo-total de Cu con un error de 15%, y con factores de (3:1) mL

HNO₃/HCl, tiempo de predigestión de 15 minutos y con H₂O₂ no son óptimas ya que presenta errores >10% indicando que factores como el H₂O₂ incrementa la oxidación total del Cu y por la baja sensibilidad para la determinación de Cu ya que se encuentran por debajo de la curva de calibración.

Las concentraciones pseudo-total de Zn y Fe para MRC MESS-3 (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) con factores de potencia 300/600 W, volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y (3:1) mL HNO₃/HCl, predigestión por 3 horas y 15 minutos y con H₂O₂/sin H₂O₂ son óptimas con errores < 10% indicando que al variar estas condiciones no afecta considerablemente las concentraciones pseudo-total y la técnica empleada es adecuada para su análisis. La concentración pseudo-total de Mn con factores de 300/600 W, (3:3) mL HNO₃/HCl, predigestión de 3 h y sin H₂O₂ presentan errores <10% indicando que el método empleado es óptimo y con factores de (3:1) mL HNO₃/HCl, tiempo de predigestión de 15 minutos y con H₂O₂ presentan errores mayor al 10% por tanto la el H₂O₂ incrementa la oxidación total del Mn.

Las concentraciones pseudo-total de Cu y Mn C17-2 (Certificate of Analysis Metals in Soil) con factores de potencia 300/600 W y 100/300/700 W, volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y (3:1) mL HNO₃/HCl, predigestión por 3 horas y 15 minutos y con H₂O₂/sin H₂O₂ no son óptimas con errores > 10% indicando que al variar estas condiciones afecta considerablemente las concentraciones pseudo-total e incrementando la oxidación total de Cu y Mn con H₂O₂ y por la baja sensibilidad para la determinación de Cu ya que se encuentran por debajo de la curva de calibración. La concentración pseudo-total de Zn con factores de potencia 300/600 W y 100/300/700 W, volumen de (3:3) mL HNO₃/HCl y (3:1) mL HNO₃/HCl, predigestión por 3 horas y 15 minutos y con H₂O₂/sin H₂O₂ presentan errores <10% indicando que el método empleado es óptimo donde condiciones no afecta la concentración pseudo-total de Zn.

CAPÍTULO VI



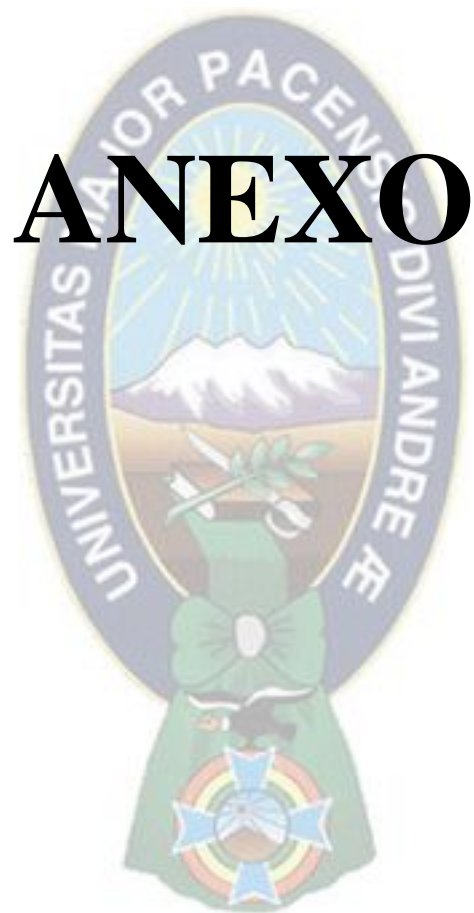
6. BIBLIOGRAFÍA

- Antoci, N. (2012). Determinación multielemental en muestras de te comercial por espectroscopia de absorción atómica con pretratamiento por digestión ácida asistida por microondas. *TESIS*, 2.
- Aruquipa, R. E. (2016). *Extracción y análisis de elementos traza por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT)*. La Paz: UMSA.
- Basile, P. A. (2018). Transporte de sedimentos y morfodinámica de ríos aluviales.
- Beatty, R., & Kerber, J. (1993). *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry* (Second edition ed.).
- Blanco Coariti, E. (2015). *Informe de consultoría "Evaluación Hidrogeológica de la zona baja de la Cuenca Katari"*. La Paz: Proyecto Polución y Biorremediación Acuática.
- Blanco, E. F. (2009). *Evaluación y validación de métodos de digestión de suelos para la determinación de elementos traza*. La Paz: UMSA.
- Caceres, L. F., Ramos Ramos, O. E., Valdez Castro, S. N., Choque Aspiazu, R. R., Choque Mamani, R. G., Fernandez Alcazar, S. G., . . . Bhattacharya, P. (2013). Fractionation of heavy metals and assessment of contamination of the sediments of lake Titicaca. *Geochemistry of trace Elements in the Bolivian Altiplano, paper V*.
- Chambi, M. I. (2017). Validación del método analítico para la determinación de metales en suelos por la técnica de Fluorescencia de Rayos X (FRX-ED). *Revista Boliviana de Química*.
- Estudio sobre metales pesados en sedimentos en la cuenca del Jequetepeque, Perú*. (2009). Recuperado el Miércoles de Mayo de 2020, de Memoria-Peru: <file:///C:/Users/k/Downloads/Estudio%20de%20metales%20pesados%20en%20sedimentos%20de%20la%20cuenca%20del%20Jequetepeque.pdf>
- Fassbender, H. W. (1986). *Química de suelos, con énfasis en suelos de América Latina*. San José, Costa Rica: IICA.
- García, A. M. (2012). Estandarización y validación de un método de análisis de Na, K, Ca y Mg en suero sanguíneo humano por Espectroscopia de Absorción Atómica por Llama. *Tesis de Maestría*.
- Guide 30, I. (1992). Terms and definitions used in connection with reference materials. Ginebra.
- Gutiérrez, H., & De la Vara, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México D.F.: McGraw-Hill Interamericana.

- Hernandez, L., & Lorena. (2016-2017). *Optimizacion de un procedimiento de digestion en muestras ambientales con horno de microondas y su aplicacion a la separacion radioquimica de PO-210*. Valencia, España.
- Herrera, J., Rodriguez, J., Coto, J. M., Salgado, S. V., & Borbon, H. (2013). *Evaluacion de metales pesados en sedimentos superficiales del RioPirro*. Costa Rica.
- Herrera, J., Rodriguez, J., Coto, J. M., Salgado, V., & Borbón, H. (2013). Evaluación de metales pesados en los sedimentos superficiales del río Pirro. *Escuela de Química, Universidad Nacional, Costa Rica, 26, Nº 1, 27-36*.
- Herrera, T. (2003). *Fundamentos de analisis por absorcion atomica*. Lima: primera edicion.
- Herrera, T. (2003). *Fundamentos de analisis por absorcion atomica*. Lima: primera edicion.
- Kabata, P. A., & Mukherjee, A. (2007). Trace elements from soil to human. *Springer Science & Business Media*.
- Kane, J. S., & Potts, P. J. (2002). Traceability in Geochemical Analysis: Geostandards Newsletter. *The Journal of Geostandards and Geoanalysis, 26, 171-180*.
- Krebs, R. (2006). *The history and use of our earth's chemical elements* (segunda edicion ed.). (A. r. guide, Ed.) Estados Unidos : ABC-CLIO.
- Lafuente, L. (2017). *Optimizacion de un procedimiento de digestion en muestras ambientales con horno microondas y su aplicacion a su separacion radioquimica del PO-210*. Valencia, España.
- Mendoza, B., Marco Parra, L. M., Almas, L., & Rodriguez, V. (Diciembre de 2014). Evaluacion de dos metodos de digestion acida en el analisis de tejido foliar de ccaña (*Saccharum officinarum* L.). *Ciencia y Tecnologia, UTEQ*.
- Newton, D. (2010). *Chemical elements* (segunda edicion ed.). Michigan, Estados Unidos: Cengage Learning, Inc.
- Ormachea, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., . . . Bundschuh, J. (2013). Geogenic Arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopo Basin, Bolivian Altiplano. *Hidrogenochemistry of Naturally Occurring Arsenic and other trace elements in the Central Bolivian Altiplano, paper III*.
- Passos, E. A., Alves, J. C., Santos, I. S., Alves, J. P., Garcia, C. A., & Costa, A. C. (2010). Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using asequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem J. 96, 50-57*.

- Quevedo, O., Gómez, J., Ramírez, C., Estrada, T., Moreno, C., Mendiguchía, C., . . . Pomares Alfonso, M. S. (2012). Estudio de la contaminación por metales en sedimentos acuáticos de la Bahía de Matanzas. *Scielo*, 35 no.5 São Paulo, ISSN 0100-4042.
- Quino Lima, I., Ormachea Muñoz, M., Ramos Ramos, O. E., Bhattacharyab, P., Quispe Choquea, R., Quintanilla Aguirrea, J., & Sracekc, O. (2019). Hydrochemical assessment with respect to arsenic and other trace elements. *ELSEVIER*.
- Rui, J. (2004). *Materiales de referencia certificada, Tecnicas de laboratorio*. Barcelona.
- Saavedra, P. (2009). *Multiwave 3000 creando una nueva aplicacion paso a paso*. Mexico.
- Valcarcel, M., Rios, A., & Maier, E. (1999). A practical approach to metrology in chemistry and biology. *Accreditation and Quality Assurance*, 4, 143-152.
- Valdes, F. A. (2018). Determinacion de Cobre y oro en muestras de concentrado de Cobre mediante comparacion de dos metodos: Digestion tradicional y digestion acida asistida por microondaas .
- Vazquez, A. O. (2015). Implementacion de equipo de microondas para analisis quimicos en concentrados de minerales .
- Zarate, D. C., & Bernal, B. V. (2014). *Analisis elemental en los anillos del tronco de Roble (Qercus Humboldtii Bonpl) Espectroscopia de Absorcion Atomica (AAS)*.





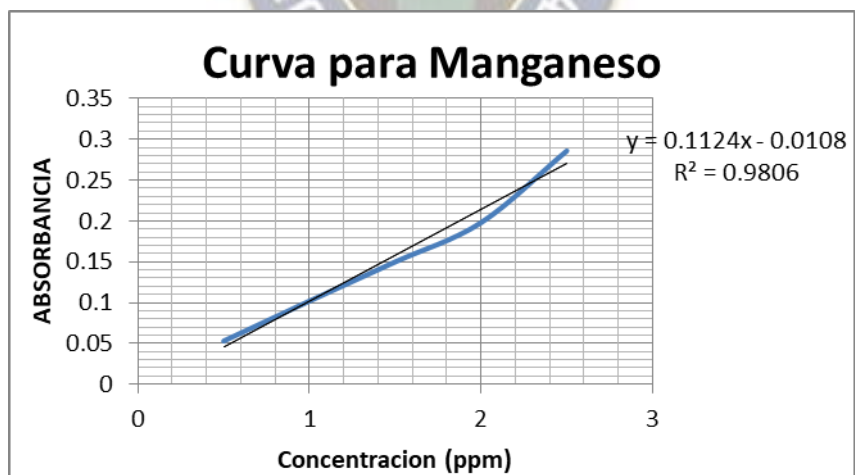
ANEXO

7. ANEXO

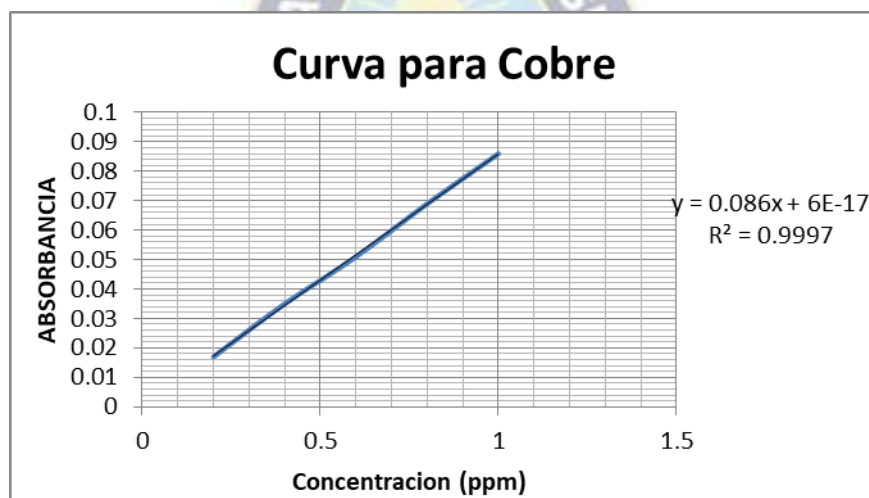
ANEXO-1

Tabla 1: curva de calibración para cada elemento que se analizó en la absorción atómica con sus respectivas graficas de concentración vs absorbancia

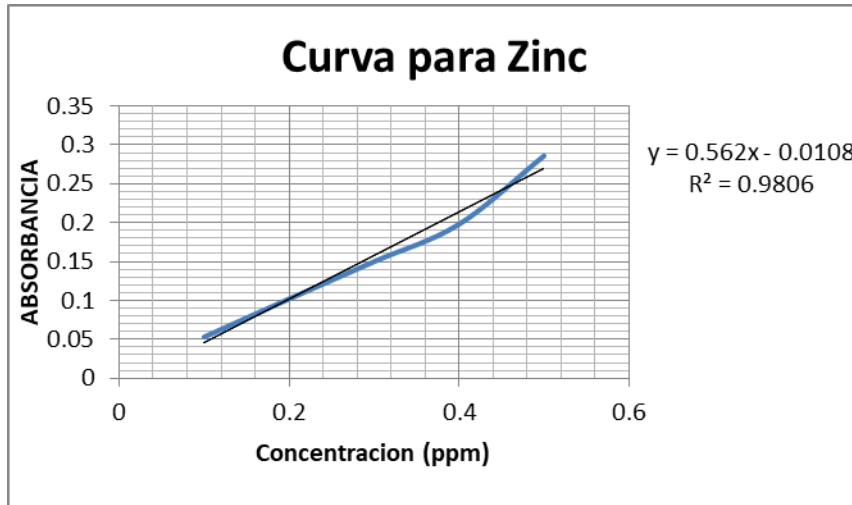
CURVA PARA MANGANESO		
	Concentración ppm	Absorbancia
st-1	0.5	0.053
st-2	1	0.102
st-3	1.5	0.15
st-4	2	0.198
st-5	2.5	0.286
Coef. Corr.		0.998502
Pendiente		0.09747



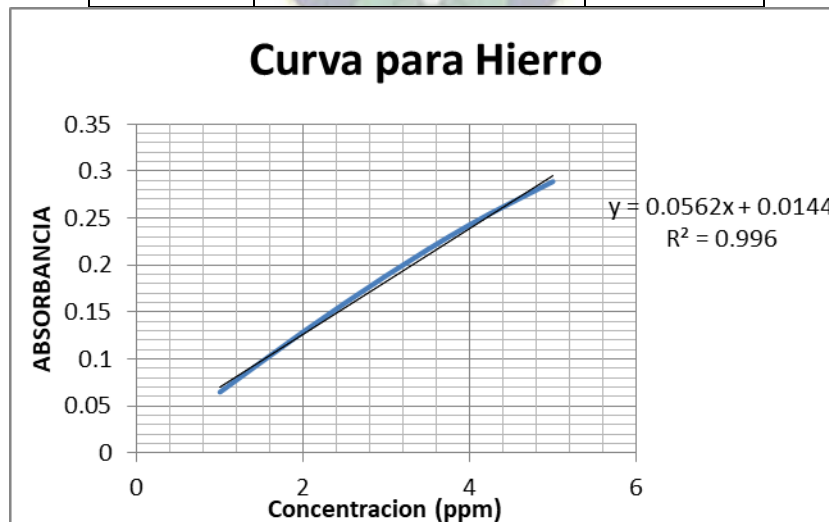
CURVA PARA COBRE		
	Concentración ppm	Absorbancia
st-1	0.2	0.017
st-2	0.4	0.035
st-3	0.6	0.051
st-4	0.8	0.069
st-5	1	0.086
coef. Corr.		0.999929
pendiente		0.0859



CURVA DE ZINC		
	Concentración ppm	Absorbancia
st-1	0.1	0.053
st-2	0.2	0.102
st-3	0.3	0.15
st-4	0.4	0.198
st-5	0.5	0.286
Coef. Corr.		0.998807
Pendiente		0.32546



CURVA PARA HIERRO		
	Concentración ppm	Absorbancia
st-1	1	0.065
st-2	2	0.129
st-3	3	0.189
st-4	4	0.243
st-5	5	0.289
Coef. Corr.		0.995581
Pendiente		0.06029



ANEXO-2

Condiciones de las curvas de calibración por espectrometría de absorción atómica para cada analito.

Analito	Pendiente	Coefficiente de correlación	Longitud de onda (nm)	Energía (mA) inicial/final
Cobre (Cu)	0,08590	0,999929	324,75	71/74
Hierro (Fe)	0,06029	0,995581	248,33	59/60
Manganeso (Mn)	0,09747	0,998502	279,48	57/58
Zinc (Zn)	0,32546	0,998807	213,86	45/46

ANEXO-3

Tabla 2: Resultados de la absorción atómica después de la digestión ácida en el microondas se utilizó dos materiales de referencia un MESS-3 y el C17-2

HCl		1 mL	SIN Peróxido		15 min	RAMPA	300
HNO3		3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	MESS-3	59,028	74,123	33.9	± 1,6	
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	MESS-3	155,258	2,353	159	± 8	
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	MESS-3	367,063	3,291	324	± 12	
Fe	Nro.	Código	%m	ERROR	MRC %m	ERROR	
	1	MESS-3	3,889	10,394	4.34	± 0,11	

HCl	3 mL	CON	1 mL	3 hrs	RAMPA	300
		Peróxido				
HNO3	3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	53.785	58.657	33.9	± 1,6
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	153,386	3,531	159	± 8
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	356,574	10,054	324	± 12
Fe	Nro.	Código	%m	ERROR	MRC %m	ERROR
	1	MESS-3	4.029	7,169	4.34	± 0,11

HCl	3 mL	SIN Peróxido		3 hrs	RAMPA	300
HNO3	3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	38.993	15.024	33.9	± 1,6
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	163.376	2.752	159	± 8
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	353,406	9,076	324	± 12
Fe	Nro.	Código	%m	ERROR	MRC %m	ERROR
	1	MESS-3	4,023	7,311	4.34	± 0,11

HCl	1 mL	SIN Peróxido		15 min	RAMPA	300
HNO3	3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	59,028	74,123	33.9	± 1,6
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	155,258	2,353	159	± 8
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	367,063	3,291	324	± 12
Fe	Nro.	Código	%m	ERROR	MRC %m	ERROR
	1	MESS-3	3,889	10,394	4.34	± 0,11
HCl	1 mL	SIN Peróxido		3 hrs	RAMPA	300
HNO3	3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	60,039	77,107	33.9	± 1,6
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	157,480	0,957	159	± 8
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR
	1	MESS-3	372.539	14.981	324	± 12
Fe	Nro.	Código	%m	ERROR	MRC %m	ERROR
	1	MESS-3	3.986	8,152	4.34	± 0,11

HCl		1 mL	CON Peróxido		3 hrs	RAMPA	300
HNO3		3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	110.228	43.340	76.9	± 11,18	
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	1792.453	3.910	1725	± 317	
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	1812.314	28.990	1405	± 207	
Fe	Nro.	Código	%m				
	1	C17-2	4.067				

SIN							
HCl		1 mL	PEROXIDO		15 min	RAMPA	300
HNO3		3 mL					600
Cu	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	121.032	57.388	76.9	± 11,18	
Zn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	172.619	89.993	1725	± 317	
Mn	Nro.	Código	Conc. mg/kg	ERROR	MRC mg/Kg	ERROR	
	1	C17-2	163.376	88.372	1405	± 207	
Fe	Nro.	Código	%m				
	1	C17-2	4.246				

ANEXO-4

Tabla para la descripción del diseño factorial 2x2

Estadísticos descriptivos

Rampas				Media	Desviación estándar	N	
Cu_mg_Kg	1,00	1,00	,00	31.0063	.76196	3	
			1,00	42.0960	.81901	3	
			Total	36.5512	6.11513	6	
	2,00	1,00	,00	42.1075	.58319	4	
			1,00	42.2983	.81441	4	
			Total	42.2029	.66364	8	
	Total	1,00	,00	37.3499	5.96438	7	
			1,00	42.2116	.75293	7	
			Total	39.7807	4.80041	14	
	2,00	1,00	,00	51.8005	2.42681	4	
			1,00	51.9458	4.35180	4	
			Total	51.8731	3.26289	8	
		2,00	1,00	,00	43.8460	.23871	4
				1,00	38.7473	8.09683	4
				Total	41.2966	5.96228	8
Total		1,00	,00	47.8233	4.54167	8	
			1,00	45.3465	9.27278	8	
			Total	46.5849	7.16852	16	
Total	1,00	,00	42.8887	11.25524	7		
		1,00	47.7244	6.11653	7		
		Total	45.3066	9.05708	14		
	2,00	1,00	,00	42.9768	1.01672	8	
			1,00	40.5228	5.65540	8	
			Total	41.7498	4.12480	16	
	Total	1,00	,00	42.9357	7.40341	15	
			1,00	43.8835	6.77170	15	
			Total	43.4096	6.98784	30	
Zn_mg_Kg	1,00	1,00	,00	117.8080	.96235	3	
			1,00	120.2357	.63459	3	
			Total	119.0218	1.51644	6	
	2,00	1,00	,00	119.1748	.71114	4	
			1,00	119.5713	.37630	4	
			Total	119.3730	.56775	8	

	Total	,00	118.5890	1.04656	7
		1,00	119.8560	.57547	7
	Total		119.2225	1.04430	14
2,00	1,00	,00	117.9185	3.20227	4
		1,00	127.1708	2.94723	4
	Total		122.5446	5.70752	8
	2,00	,00	117.6210	2.94239	4
		1,00	127.2483	2.86218	4
	Total		122.4346	5.80538	8
	Total	,00	117.7698	2.85141	8
		1,00	127.2095	2.68984	8
	Total		122.4896	5.56175	16
Total	1,00	,00	117.8711	2.33227	7
		1,00	124.1986	4.26835	7
	Total		121.0349	4.65814	14
	2,00	,00	118.3979	2.14870	8
		1,00	123.4098	4.51780	8
	Total		120.9038	4.28694	16
	Total	,00	118.1521	2.17109	15
		1,00	123.7779	4.26371	15
	Total		120.9650	4.38600	30
Mn_mg_Kg	1,00	1,00	513.7610	7.03565	3
		1,00	569.3553	5.59113	3
	Total		541.5582	30.97618	6
	2,00	,00	403.7033	2.44090	4
		1,00	415.0945	3.46502	4
	Total		409.3989	6.69130	8
	Total	,00	450.8709	58.99367	7
		1,00	481.2063	82.55541	7
	Total		466.0386	70.70781	14
2,00	1,00	,00	439.0460	5.06350	4
		1,00	426.4613	10.30466	4
	Total		432.7536	10.08696	8
	2,00	,00	430.1388	3.87173	4
		1,00	426.7753	7.62618	4
	Total		428.4570	5.88064	8
	Total	,00	434.5924	6.33095	8
		1,00	426.6183	8.39414	8
	Total		430.6053	8.27907	16
Total	1,00	,00	471.0667	40.30225	7

		1,00		487.7016	76.79475	7
		Total		479.3841	59.54878	14
	2,00		,00	416.9210	14.44456	8
		1,00		420.9349	8.30985	8
		Total		418.9279	11.57104	16
	Total		,00	442.1890	39.77739	15
		1,00		452.0927	61.24331	15
		Total		447.1408	50.98931	30
Fe_g_Kg	1,00	1,00	,00	25.7167	1.13165	3
			1,00	26.1467	.42004	3
		Total		25.9317	.79893	6
	2,00		,00	25.8000	.14220	4
		1,00		25.7955	.61226	4
		Total		25.7978	.41150	8
	Total		,00	25.7643	.66255	7
		1,00		25.9460	.53055	7
		Total		25.8551	.58430	14
	2,00	1,00	,00	28.5248	2.82332	4
			1,00	26.3410	.52080	4
		Total		27.4329	2.21245	8
	2,00		,00	25.6155	.71687	4
		1,00		23.4525	5.20847	4
		Total		24.5340	3.63089	8
	Total		,00	27.0701	2.46062	8
		1,00		24.8968	3.75852	8
		Total		25.9834	3.26764	16
	Total	1,00	,00	27.3213	2.58174	7
			1,00	26.2577	.45301	7
		Total		26.7895	1.86430	14
	2,00		,00	25.7078	.48851	8
		1,00		24.6240	3.65452	8
		Total		25.1659	2.58014	16
	Total		,00	26.4607	1.91577	15
		1,00		25.3864	2.73449	15
		Total		25.9236	2.38330	30

ANEXO-5

Materiales para el análisis de digestión ácida y para su cuantificación en absorción atómica.

EQUIPOS:

- Horno de Microondas Multiware 3000 Antor Par (Rotor 8EVAP) con Vasos de digestión de 100 mL
- Absorción atómica
- Balanza analítica
- Destilador de agua
- Desionizador
- Campana de gases

MATERIALES:

- Matraces aforados de 10, 25, 50, 250 y 500 mL
- Vasos precipitados de 50, 100, 500 mL
- Probeta de 50 mL
- Micropipetas de 100, 1000 y 5000 μL con puntas azules y blancas
- Tamiz de 63 μm
- Papel filtro
- Embudos de filtración
- Frascos de polietileno de 50 mL

REACTIVOS:

- Ácido nítrico HNO_3 al 65 % bidestilado
- Ácido clorhídrico HCl al 37 % bidestilado
- Peróxido de hidrogeno H_2O_2 al 30 %
- Agua desionizada 18,2 $\text{M}\Omega/\text{cm}$