

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



EXTRACCION Y ANALISIS DE METALES NIVEL TRAZA  
POR FLUORESCENCIA DE RAYOS X POR REFLEXION  
TOTAL EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA BAJO KATARI, LA  
PAZ - BOLIVIA

Trabajo de grado para obtener el grado de Licenciatura en Ciencias Químicas

AUTOR: ROMEL EMIL ARQUIPA BUITRE

TUTOR: PHD. OSWALDO RAMOS RAMOS

CO TUTOR: ISRAEL QUINO LIMA

LA PAZ – BOLIVIA

Diciembre, 2016

## DEDICATORIA

El presente trabajo esta dedicado a mis padres y a mis hermanos, quienes formaron parte importante de mi vida siempre con

gestos sinceros hacia mi persona, haciendo de mi hogar un refugio sereno, cómodo, alegre y libre de hipocresías.

## AGRADECIMIENTOS

Es mi deber como autor del presente trabajo agradecer de manera inmensurable a las personas que se convirtieron en impulsores para lograr este objetivo y reto de mi vida, ya que su apoyo fue por demás inspirador.

En primer lugar le debo mi gratitud al PhD Oswaldo Ramos Ramos, que en un momento de incertidumbre cuando me trace la meta de terminar el trabajo, me brindó el su total apoyo para poder acabar mi trabajo de grado final. Gracias a su persona pude conocer a las personas que trabajan de manera más amigable y profesional al PhD Mauricio Ormachea y al Becario de doctorado Israel.....

Mi admiración, a los profesionales del IBTEN - CIAN en Viacha, ya que estas personas cumplen todos los requisitos de gran calidad trabajando bajo las normas de laboratorio, aun así en un lugar alejado del mundo.

El presente trabajo no pudo ser posible sin el apoyo infaltable de mis papás, no podría estar así agradecido con ellos, sino más que dedicarle mi vida entera en cada acto para que vayan por siempre en mi memoria. Además de esos compañeros infaltables de mis hermanos. En todo mi paso por la carrera ha sido de igual forma inmejorable el apoyo que me dieron mis tios y tias, y los abuelos.



**CONTENIDO**

RESUMEN.....	7
1. INTRODUCCIÓN .....	8
2. GENERALIDADES .....	9
2.1. Identificación del problema .....	9
2.2. Objetivos .....	10
➤ Objetivo general.....	10
➤ Objetivo específico.....	11
3. MARCO TEORICO.....	12
3.1. Antecedentes .....	12
3.2. Cuenca Katari .....	12
3.3. Metales pesados en el ambiente .....	12
3.4. Contaminación en la cuenca Katari.....	13
3.5. Evaluación toxicológica Rio Pallina .....	13
3.6. Criterios de estándares toxicológicos .....	14
3.6.1. Riesgos a la salud por metales pesados.....	15
3.6.2. Rol de cobre y zinc en salud.....	16
3.6. Limite de exposición a los metales pesados .....	16
3.7. Proceso de especiación de metales trazas por extracción secuencial.....	16
3.7.1. Método BCR. ....	17
3.8. Digestión de los metales en los sedimentos por microondas.....	18
3.8.1. Uso de las microondas en digestión de muestras.....	18
3.8.2. Interacción de los materiales con las microondas.....	18
3.8.3. Digestión de materiales para análisis de metales.....	19
3.9. Espectroscopia de rayos X.....	19
3.9.1. Aplicaciones de los rayos X. ....	20
3.9.2. Análisis de fluorescencia de rayos X. ....	20
3.9.3. Tratamiento de muestras para análisis por Fluorescencia de Rayos X.....	22

3.9.4.	Método de análisis fluorescencia de rayos X por patrón interno de la muestra de digestión.	22
3.9.5.	Características del reflector (porta muestra) en FRXT.....	23
3.9.6.	Límites de detección en FRXT. ....	24
4.	ÁREA DE ESTUDIO.....	25
4.6.	Muestreo de sedimentos.....	25
4.7.	Selección de las muestras.....	25
4.8.	Ubicación del muestreo.....	26
5.	MARCO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN.....	30
5.6.	Análisis físicos y químicos de las muestras de sedimentos.....	31
5.7.	Parámetros físicos y químicos de los sedimentos.....	31
5.7.1.	Secado de las muestras.....	31
5.7.2.	Conductividad Eléctrica y pH.....	31
5.7.3.	Determinación de materia orgánica. ....	32
5.7.4.	Color de los sedimentos.....	33
5.9.	Digestión en horno de microondas.....	35
5.9.1.	Descontaminación del vaso de digestión.....	35
5.9.2.	Digestión de los sedimentos usando horno de microondas.....	37
5.9.3.	Preparado de las muestras digeridas con estándar interno. ....	37
5.9.4.	Preparado de las muestras digeridas con estándar interno. ....	38
5.10.	Determinación de metales por extracción secuencial.....	39
5.10.1.	Preparación de los reactivos como extractantes.....	39
5.10.2.	Procedimiento de extracción.....	39
5.11.	Preparación de las muestras de los extractos con estándar interno para FRXT.....	41
5.12.	Determinación de metales por fluorescencia.....	41
5.12.1.	Preparación de curva de calibración con multiestándar y estándar interno.....	44
5.12.2.	El lavado de los reflectores de cuarzo. ....	44
5.12.3.	Software del espectro de FRX.....	45
6.	RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	46
6.6.	Concentraciones de metales en la extracción pseudo total.....	48

---

6.7.	Concentraciones de metales en las fases extraídas .....	50
a)	Resultados de fase de matriz de Carbonatos.....	50
b)	Resultados de fase de matriz de Reducible .....	54
c)	Resultados de fase de matriz de Oxidable.....	57
6.8.	Comparación de resultados por metales.....	60
7.	CONCLUSIÓN.....	67
8.	BIBLIOGRAFIA.....	70
ANEXOS.....		74
RECOMENDACIONES.....		74
GLOSARIO.....		76

## CONTENIDO DE FIGURAS

- **Figura 1.** Interacción de diferentes materiales con microondas
- **Figura 2.** Diagrama esquemático de las líneas de emisión más comunes (izquierda) y las dos notaciones usadas para indicar las líneas de diagrama (derecha).
- **Figura 3.** Arreglo experimental de la irradiación a la muestra para FRXT y FRX – ED
- **Figura 4.** Ubicación de la Cuenca Katari Bajo y río Katari
- **Figura 5.** Ubicación de los piezómetros de las muestras del Río Katari
- **Figura 6.** Esquema del proceso de investigación
- **Figura 7.** Medida de pH y Conductividad Eléctrica.
- **Figura 8.** Determinación de Materia orgánica por titulación
- **Figura 9.** Determinación de color del sedimentos (a) color de sedimentos (b) gamadecolores en la tala Nonell
- **Figura 10.** Equipo de Digestión de Microondas del Laboratorio de Hidra química.
- **Figura 11.** Programa de descontaminación de los vasos de digestión
- **Figura 12.** Programa de digestión de las rampas de potencia de irradiación con el tiempo a las que son sometidas las muestras digeridas con agua regia
- **Figura 13.** Análisis de Fluorescencia de Rayos X IBTEN en la localidad de Viacha a) Equipo de Fluorescencia de rayos X y b) Cátodo radiación gamma de Molibdeno
- **Figura 14.** a) Preparado de las muestras en los reflectores b) Muestra centrada en el reflector de cuarzo
- **Figura 15.** Espectro de FRX en el programa QXAS
- **Figura 16.** Comparación de la variación del pH de las soluciones
- **Figura 17.** Comparación la conductividad eléctrica de cada muestra
- **Figura 18.** Cantidad de materia orgánica de cada muestra
- **Figura 19.** Concentración pesado totales de los metales de As, Pb, Cu y Zn en las muestras de los piezómetros
- **Figura 20.** Concentración primera fracción de los metales de As
- **Figura 21.** Concentración primera fracción de los metales de Plomo
- **Figura 22.** Concentración primera fracción de los metales de Cobre
- **Figura 23.** Concentración segunda fracción de los metales de Cobre
- **Figura 24.** Concentración segunda fracción de los metales de Arsénico
- **Figura 25.** Concentración segunda fracción de los metales de Plomo

- **Figura 26.** Concentración segunda fracción de los metales de Cobre
- **Figura 27.** Concentración segunda fracción de los metales de Zinc
- **Figura 28.** Concentración tercera fracción de los metales de Arsénico
- **Figura 29.** Concentración tercera fracción de los metales de Plomo
- **Figura 30.** Concentración tercera fracción de los metales de Cobre
- **Figura 31.** Concentración tercera fracción de los metales de Zinc
- **Figura 32.** Fracciones extraídas de Arsénico
- **Figura 33.** Fracciones extraídas de plomo
- **Figura 34.** Fracciones extraídas de cobre
- **Figura 35.** Fracciones extraídas de zinc

## CONTENIDO DE TABLAS

- **Tabla 1.** Criterios de contaminación.
- **Tabla 2.** Límites de Detección para 10 elementos usando Fluorescencia de rayos X por Reflexión total, basado en un volumen de 50 $\mu$ L.
- **Tabla 3.** Descripción de los puntos de muestreo.
- **Tabla 4.** Rango de profundidades de las muestras en los piezómetros
- **Tabla 5.** Profundidades de las muestras en cada piezómetro
- **Tabla 6.** Color de las muestras de sedimentos
- **Tabla 7.** Especificaciones de los vasos de digestión.
- **Tabla 8.** El programa utilizado para la digestión es el utilizado en el IBTEN – UACA.
- **Tabla 9.** Muestras de piezómetros escogidas para la Extracción Secuencial
- **Tabla 10.** Alícuotas para el preparado de la curva de calibración
- **Tabla 11.** Resultados de las características físicas y químicas de las muestras
- **Tabla 12.** Concentración pseudo totales de los metales de As, Pb, Cu y Zn
- **Tabla 13.** Concentración de la primera fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas
- **Tabla 14.** Concentración de la segunda fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas
- **Tabla 15.** Concentración de la tercera fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas
- **Tabla 16.** Comparación de los datos de las fracciones de arsénico

- **Tabla 17.** Comparación de los datos de las fracciones de plomo
- **Tabla 18.** Comparación de los datos de las fracciones de cobre
- **Tabla 19.** Comparación de los datos de las fracciones de zinc
- **Tabla 20.** Comparación de los porcentajes de las fracciones de arsénico en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial
- **Tabla 21.** Comparación de los porcentajes de las fracciones de plomo en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial
- **Tabla 22.** Comparación de los porcentajes de las fracciones de cobre en las muestrasde sedimentos seleccionados para extracción secuencial
- **Tabla 23.** Comparación de los porcentajes de las fracciones de zinc en las muestrasde sedimentos seleccionados para extracción secuencial

## RESUMEN

El presente trabajo muestra numerosos parámetros que son considerados para caracterizar las propiedades de los sedimentos del área de estudio de la cuenca Katari Bajo, y de esta manera poder evaluar su repercusión sobre la fijación o movilización de elementos a nivel traza consideradas como contaminantes o como nutrientes que están presentes en los mismos sedimentos del área de estudio. Entre los parámetros considerados para el estudio de las cantidades de metales como as, Pb, Cu y Zn, que están presentes en áreas superficiales como niveles de profundidad de los puntos de muestreos, que está en áreas alejadas y cercanas al río Katari, antes que desemboque a la Bahía de Cohana

Se tomó 27 muestras de los puntos de muestreo de diferentes capas de profundidad de los sedimentos, y fueron digeridas con ácido nítrico y ácido clorhídrico en un horno de microondas a presión y temperatura controlada. 11 de las muestras totales fueron consideradas, por su posición geográfica para realizar una caracterización de los matrices de sedimentos.

El análisis de Fluorescencia de rayos X por el método de reflexión total FRXT de los metales de As, Pb, Cu y Zn nos dan como resultados una alta contaminación de arsénico en diferentes áreas superficiales de los puntos de muestreos, como también una contaminación moderada de la secciones de profundidad que presentan estos puntos de muestreo. Además de contaminación moderada en la mayoría de las áreas superficiales de Pb, Cu y Zn.

## 1. INTRODUCCIÓN

El estudio realizado toma en cuenta los sedimentos extraídos de la instalación de piezómetros, en estos sedimentos se quieren examinar la cantidad de metales traza. Los resultados de los sedimentos son de gran importancia ambiental ya que pueden interpretar diferentes efectos de acuerdo a los compuestos químicos presentes en ellos. El lugar de estudio es la Cuenca Katari Bajo en las cercanías del Rio Katari, en el departamento de La Paz Bolivia, las muestras se tomaron a partir de la instalación de piezómetros tomando diferentes profundidades de los sedimentos, los cuales tenían un color característico, el área de estudio es parte de un proyecto con la Cooperación Sueca (ASDI) “Polución acuática y remediación ambiental” cuyas muestras fueron extraídas de la zona de estudio.

Para tener una idea del estudio de los metales mayoritarios dentro de cada muestra, se los analiza con la técnica de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT), previa a una digestión en horno de microondas con agua regia, de manera que se tenga todos los metales posibles de la muestra en solución.

La técnica de FRXT se ha convertido en un método muy recomendado para el análisis espectro métrico de muchos elementos, ya que esta técnica presenta límites de detección en el en el rango de ppb.

Al obtener la información de la lectura de Fluorescencia de Rayos X por reflexión Total se tiene una idea de los metales pesados mayoritarios, de esta manera podemos clasificar los metales de interés y proceder a una extracción secuencial. La extracción secuencial indica que una cantidad de muestra conocida es sometida a diferente reactividad de manera de extraer con distintos reactivos y medir la concentración de cada extracción. Esta investigación tuvo como objetivo contribuir a la evaluación del efecto en la movilidad de los metales en la extracción secuencial de metales pesados en los tipos de sedimentos muestreados bajo condiciones controladas.

## 2. GENERALIDADES

### 2.1. Identificación del problema

La contaminación de la Bahía de Cohana es debido al abastecimiento natural de aguas que ingresan por el río Katari. No obstante el deterioro de la calidad ambiental ha aumentado en toda la cuenca, esta contaminación puede llegar a las áreas de cultivo con las inundaciones por el desborde del río Katari en épocas de lluvia arrastrando metales pesados en los suelos de siembra, afectando negativamente el desarrollo del crecimiento de forrajes y de los cultivos. La contaminación incluye además los desechos de miles de industrias de diverso tipo, así como el arrastre masivo de basura y lixiviados del botadero de Villa Ingenio de la ciudad de El Alto. La escasa planificación de la ubicación del alcantarillado en los distritos de El Alto es otra de las causas de la creciente contaminación hacia los ríos que desembocan al río Katari.

El escenario empeora a lo largo de los años, por ausencia de medidas que conduzcan a una solución estructural del problema. La gran contaminación por aguas infectadas domésticas y de uso industrial proviene de El Alto y otras localidades como Viacha y Laja (en total, más de un millón de habitantes) las cuales desembocan por los ríos Seco, Seque y otros menores al río Pallina que alimenta al río Katari.

También, la planicie aluvial del río Katari está significativamente eutrofizada (abundancia anormal de nutrientes) por los fuertes desbordes estacionales de dicho cuerpo de agua que desemboca en la bahía Cohana, y por los arrastres de basura.

La situación es crítica para el Lago Menor, el cual tiene mayor fragilidad ecológica por su menor profundidad, siendo que la actual tendencia es a la reducción de su volumen por los efectos del cambio climático. Existe el riesgo adicional, por la enorme y creciente eutrofización, de que la zona se esté convirtiendo en un gran emisor de metano.

Adicionalmente, la planta de Puchukollo a cargo de EPSAS (Empresa Pública Social de Agua y Saneamiento) no funciona desde hace muchos años, a pesar de las inversiones realizadas y las proyecciones de ampliación previstas. Sus tubos emisores descargan al río Seco aguas con mayor grado de contaminación que las propias aguas del río receptor. La inoperatividad de la planta de Puchukollo fue manifestada por Lidema (Liga de Defensa del Medio Ambiente) desde 2009, aunque existen reportes locales del no funcionamiento de la planta desde 2003. (ERBOL , 2015)

A pesar de la riqueza hídrica de la cuenca, la calidad del agua está altamente deteriorada, debido a su uso intensivo, y al vertido de aguas servidas domésticas e industriales que no son totalmente tratadas, o cuentan con tratamiento insuficiente, a la disposición de basura en los cuerpos de agua, a los afluentes clandestinos de industriales y de minería, y la acumulación de abono en la zona rural aguas abajo (Ministerio de Medio Ambiente y Agua, 2010).

Las aguas residuales tanto domésticas como industriales colectadas por la red de alcantarillas en el municipio de El Alto, son conducidas gravitatoriamente mediante un emisario hasta la Planta de tratamiento de Aguas Residuales PTAR Puchukollo, la cual se ubica en la provincia de Los Andes en el municipio de Laja, y descarga al río Seco, reduciendo la contaminación del Lago Titicaca (MMAyA, 2010). La principal fuente de contaminación de la cuenca son las aguas servidas de El Alto, que son tratadas parcialmente en la Planta de Tratamiento de Aguas Residuales (PTAR) Puchukollo (cubre los distritos 1-8), y que incluyen efluentes industriales y domésticos. Las aguas servidas que no llegan a la PTAR Puchukollo drenan directamente hacia el Río Katari. Los efluentes de la PTAR Puchukollo, por su parte, parcialmente tratados, caen al Río Seco, que es afluente del Katari. (BID, 2016)

La cuenca Katari puede ser una fuente de alto grado de contaminación hacia el lago Menor del Lago Titicaca ya ocurre un trasvase de agua prácticamente nulo entre un lago y otro, lo que a su vez origina una concentración de contaminación por metales pesados en el lago menor por el movimiento de contaminación por residuos domésticos, urbanos de la ciudad de El Alto, además que en la misma cuenca existe el tipo de contaminación atmosférica por emisiones industriales, incineradoras, y otras fuentes, que provienen de la ciudad de Viacha.

## **2.2.Objetivos**

### **➤ Objetivo general.**

Identificar la presencia y las características de metales traza de Pb, As, Cu y Zn en perfiles de sedimentos en la cuenca del río Katari bajo, mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X.

➤ **Objetivo específico.**

- ✓ Determinar la concentración de metales pesados totales de Pb, As, Cu y Zn en muestras de sedimentos por Fluorescencia de Rayos X Reflexión Total, previa a una digestión asistida con horno de microondas.
- ✓ Examinar las características de las muestras mediante la aplicación del método de extracción secuencial para los metales de Pb, As, Cu y Zn.
- ✓ Determinar la concentración de metales pesados de las diferentes extracciones y comparar métodos de cuantificación.



### 3. MARCO TEORICO

#### 3.1. Antecedentes

La cuenca hidrológica del altiplano está situada entre los 3000m y más de 4000m de altura sobre el nivel del mar, forma parte una serie de embalses subterráneos irregulares con flujos de descarga hacia el lago Titicaca [...]. La recarga natural tiene lugar por infiltración directa de las precipitaciones, por infiltración del escurrimiento proveniente de los flancos interiores de las cordilleras, por infiltración del agua de deshielo, a partir del agua de los ríos y lagos presentes en la región, al ponerse en contacto con los materiales de mayor permeabilidad relativa. (Oca, 1989)

#### 3.2. Cuenca Katari

Esta sub cuenca de 13.500Km<sup>2</sup> está formada por serranías paleozoicas y terciarias de poca altura y una extensa zona plana con sedimentos cuaternarios. El agua subterránea esta en dos acuíferos que tienen condiciones areniscas. (Oca, 1989)

Las aguas subterráneas en el norte del Altiplano, han sido definidas en base a informaciones geológicas, hidrológicas y geofísicas disponibles. Las áreas con estos criterios son las zonas de Achacachi en las inmediaciones de Belén, Penas entre los ríos Jacha-Jahuira y Keka Jahuira, Pucarani en una franja que se extiende entre Laja y Batallas, Lacaya parte baja de la cuenca del rio Katari, Viacha entre Irpa Chica y Viacha zona de Chacoma e Ilata y Tiwanaku, principalmente margen izquierda del rio del mismo nombre. Son seleccionadas con frecuencia en estudios geológicos para perforación de pozos. (Convenios ALA, Peru - Bolivia, 1993)

#### 3.3. Metales pesados en el ambiente

Los suelos pueden contaminarse por la acumulación de metales pesados y metaloides a través de las emisiones de las áreas industriales en rápida expansión, los desechos de minas, la eliminación de desechos de metales altos, la gasolina y las pinturas con Pb, la aplicación de fertilizantes, el estiércol animal, los lodos de depuradora. Los residuos de combustión del carbón, el derrame de petroquímicos y la deposición atmosférica. Los metales pesados constituyen un grupo mal definido de peligros químicos inorgánicos, y los más comúnmente encontrados en sitios contaminados son plomo (Pb), cromo (Cr), arsénico (As), zinc (Zn), cadmio (Cd), cobre (Cu), mercurio (Hg) y níquel (Ni). Los suelos son el principal sumidero de los metales pesados liberados al medio ambiente por las actividades antropogénicas mencionadas y, a diferencia de los contaminantes orgánicos que se oxidan a óxido de carbono (IV) por acción microbiana, la mayoría de los metales no sufren degradación microbiana o química y su concentración total En los

suelos persiste durante mucho tiempo después de su introducción. (Raymond A. Wuana, 2016)

### **3.4. Contaminación en la cuenca Katari**

La contaminación natural proviene de los elementos traza que tienen su origen de efectos geológicos, como la fragmentación de alguna roca madre, de actividades volcánicas, o del desgaste producido en la superficie de mineralizaciones. Mientras que la contaminación de los metales pesados de origen antropogénico, puede derivar de residuos peligrosos no controlados, procedentes de actividades industriales, minería e industria agrícola, y residuos sólidos urbanos.

Lo anterior ha producido cambios en la vegetación del Lago Titicaca, que involucran la creciente eutrofización que ha convertido a la zona en un emisor de metano, y la progresiva reducción de los totorales por la contaminación y sobre extracción para forrajes del ganado vacuno. Además se ha presenciado una extinción masiva de peces, y una reducción en el número de aves y artrópodos en la región. (BID, 2016)

### **3.5. Evaluación toxicológica Rio Pallina**

Los sedimentos presentes tanto en los lechos de los ríos como el que se forma en el fondo del lago en la zona de la bahía de Cohana, presentan importantes concentraciones de metales pesados y metaloides.

Entre los elementos más críticos se encuentran el arsénico (As) [...] tanto en ríos como en el lago, presenta concentraciones que superan el estándar establecido sobrepasando en todos los casos las concentraciones señaladas para sedimentos muy contaminados con As. (CGE, MMAyA, MMM, 2014)

Otro elemento crítico es el zinc (Zn) a lo largo del río, presenta concentraciones que superan los estándares establecidos, cerca del 70% sobrepasa el nivel de sedimentos muy contaminados y el 30% restante califica como sedimentos moderadamente contaminados por Zn. (CGE, MMAyA, MMM, 2014)

Para el caso de cobre (Cu), todos los cuerpos de agua presentan algunos puntos con sedimentos moderadamente o muy contaminados con este elemento. Los puntos donde los sedimentos están muy contaminados con Cuse encuentran en las nacientes del río Seke (que puede ser atribuido a los pasivos mineros), en el río Pallina y en el lago en uno de los puntos más próximos a la orilla de la bahía. El Cuestá presente como un

contaminante moderado de sedimentos en los ríos Seke, Seco y en parte del Pallina y Katari, además de parte del lago. (CGE, MMAyA, MMM , 2014)

Finalmente en el caso del plomo (Pb) existen está moderadamente contaminado con Pb, en el río Seke, Pallina y en el lago. (CGE, MMAyA, MMM , 2014)

### 3.6. Criterios de estándares toxicológicos

Se conoce que los contaminantes persistentes en los sedimentos se acumulan y magnifican en la cadena alimentaria acuática, lo cual conlleva a concentraciones inaceptables en peces, de ahí que los criterios relacionados con metales en materia suspendida se han convertido en objetivos de calidad del agua. (CGE, MMAyA, MMM , 2014)

Dada la incidencia de algunos de estos elementos y la ausencia de otros en los análisis toxicológicos realizados, es recomendado realizar análisis, en los elementos identificados de mayor concentración, nos referimos al Arsénico (As), Cadmio (Cd), Cobre (Cu), Mercurio (Hg), Cromo (Cr), Plomo (Pb) y Zinc (Zn).

**Tabla 1. Criterios de contaminación.**

<b>Metal / Metaloide</b>	<b>Moderadamente contaminado (mg/kg)</b>	<b>Altamente Contaminado (mg/kg)</b>
Arsénico (As)	2 – 8	> 8
Cadmio (Cd)	-	>6
Cromo (Cr)	25 – 75	>75
Cobre (Cu)	25 – 50	>50
Hierro (Fe)	17000 – 25000	>25000
Mercurio (Hg)	-	1
Plomo (Pb)	40 – 60	>60
Zinc (Zn)	90 - 200	>200

Fuente: Extracto del Trabajo de investigación “evaluación de contaminantes en agua y sedimentos del Río San Pedro en el estado de Agua Calientes 2009.1

La tabla anterior presenta parámetros de rangos de concentración de presencia de los metales Cu, Pb, Zn, Hg, As, Cd, Fe y Cr en sedimentos, la revisión bibliográfica otorga criterios que permitan evaluar los grados de contaminación por metales pesados. Estos datos son similares en comparación a los parámetros definidos por Han, 2007 *World soil content (averages values)* citado en trabajos de investigación evaluaciones de elementos traza en cultivos de zonas mineras del altiplano boliviano. (Ramos, y otros)

### 3.6.1. Riesgos a la salud por metales pesados.

Las principales amenazas para la salud humana de metales pesados están asociadas con la exposición al Pb, cadmio. Estos metales han sido ampliamente estudiados y sus efectos sobre la salud humana revisado periódicamente por organismos internacionales como la OMS. Los metales pesados han sido utilizados por los seres humanos desde hace miles de años. Aunque varios efectos adversos para la salud de los metales pesados se conocen desde hace mucho tiempo, la exposición a metales pesados continúa, e incluso está aumentando en algunas partes del mundo, especialmente en los países menos desarrollados, aunque las emisiones han disminuido en los países más desarrollados más de los últimos 100 años. (Jarup, 2016).

#### - *Arsénico.*

El Ases un elemento metaloide, altamente tóxico en su forma inorgánica, está ampliamente distribuido en toda la corteza terrestre. El arsénico está presente naturalmente en niveles altos en el agua subterránea de varios países que forma parte de compuestos considerados como venenosos. El agua contaminada usada para beber, preparar alimentos y el riego de los cultivos de alimentos representa la mayor amenaza para la salud pública de As.

La exposición humana a largo plazo, a través del consumo de agua contaminada, es un importante problema de salud pública en algunas regiones y países y está asociada con el cáncer de la piel, los pulmones, la vejiga y el riñón. El envenenamiento agudo por arsénico produce vómitos, dolor esofágico y abdominal y diarrea sangrienta. (WHO, 2016)

#### - *Plomo.*

El Pbes un metal tóxico, cuyo uso generalizado ha causado grandes problemas de contaminación ambiental y de salud en muchas partes del mundo. Es un tóxico acumulativo que afecta a múltiples sistemas del cuerpo, incluyendo el neurológico, hematológico,

El Pben el cuerpo se distribuye en el cerebro, el hígado, los riñones y los huesos. Se almacena en los dientes y los huesos, donde se acumula con el tiempo. La exposición humana se evalúa generalmente a través de la medición de Pben la sangre. En el hueso se libera en la sangre durante el embarazo y se convierte en una fuente de exposición para el feto en desarrollo. No hay un nivel de exposición al Pbque se considera seguro, pero se debe considerar que el envenenamiento por Pbes totalmente prevenible. (WHO, 2016)

### 3.6.2. Rol de cobre y zinc en salud.

#### - *Zinc.*

El Zn es un componente esencial de un gran número (> 300) de enzimas que participan en la síntesis y degradación de carbohidratos, lípidos, proteínas y ácidos nucleicos, así como en el metabolismo de otros micronutrientes. El Zn estabiliza la estructura molecular de los componentes celulares y las membranas y contribuye de esta manera al mantenimiento de la integridad de las células y los órganos. Además, el Zn tiene un papel esencial en la transcripción polinucleotídica y, por tanto, en el proceso de expresión genética. Su participación en tales actividades fundamentales probablemente explique la esencialidad del Zn para todas las formas de vida. (FAO, 2016)

#### - *Cobre.*

Se sabe que la carencia de Cu causa anemia en el ganado, pero este riesgo no se ha sido conocido en seres humanos adultos. Alguna evidencia sugiere que la carencia de Cu ocasiona anemia en niños prematuros, en personas con malnutrición proteica energética grave y en quienes se mantienen con nutrición parenteral. Una enfermedad congénita extremadamente rara y que se conoce como enfermedad de Menke, se debe a fallas en la absorción de Cu. (FAO, 2016)

### 3.6. Límite de exposición a los metales pesados

En diferentes países se han establecido límites de exposición profesional recomendados por razones de salud, este criterio se ha establecido en convenios internacionales entre Organizaciones Internacionales de Trabajadores y la Organización Mundial de la Salud. La expresión de “Límites, de exposición profesional recomendado por razones de salud” representa, a juicio de Grupos de Estudios en toxicología, los niveles de sustancias nocivas en el aire de los locales de trabajo pueden entrañar un riesgo importante de consecuencias sanitarias adversas. (Grupo de estudio OMS, 1979)

La Organización Mundial de la Salud recomienda establecer límites de exposición, ya que el criterio de cada país puede diferir en colocar límites por la situación socioeconómica y tecnológica que adquiere cada país en lugares de trabajo, y es por esta razón que hay una gran discrepancia en fijar límite de exposición a los metales pesados.

### 3.7. Proceso de especiación de metales trazas por extracción secuencial

El proceso analítico involucra una extracción secuencial química, desarrollada por la partición de metales a nivel traza [...] en cinco fracciones: intercambiables, enlaces con carbonatos, enlaces de óxido de Fe y Mn, enlaces con materia orgánica, y residuales, el experimento resulta obteniendo réplicas de muestras de sedimentos y suelos [...] la

evaluación de los metales traza son comparados con la suma de las cinco fracciones individuales de cada muestra. Una medida complementaria se las realiza demostrando las extracciones de cada muestra, para evaluar la selectividad del reactivo en las fases geoquímicas específicas. (A. Tessier, 1979)

### 3.7.1. Método BCR.

Diferentes sistemas de especiación de las fases existentes de los metales en los sedimentos obedecen un método similar, en la utilización de los extractantes y su forma de aplicación. El método de BCR (Community Bureau of Reference) de la Comisión de las Comunidades Europeas en 1992 realizó estudios para una armonización de las técnicas de “Especiación de Metales Pesados en Suelos y Sedimentos”. Este método consta de cuatro fases de extracción: F1 iones intercambiables y carbonatos, F2 metal asociado a los óxidos de Hierro y Manganeso, F3 Metal ligado a materia orgánica, F4 Fase residual o lito génica.

#### - *F1 iones intercambiables y carbonatos.*

Estos metales pueden ser fácilmente liberados de los sistemas acuáticos por pequeños cambios ambientales, como también son considerados los metales unidos a carbonatos por un cambio a un pH ácido. (Serife Tokslioglu, 1999).

#### - *F2 metal asociado a los óxidos de Hierro y Manganeso.*

Los metales presentes en esta fase pasaran al agua en aquellas zonas donde el sedimento se encuentre en condiciones reductoras. Pueden estar presentes en los suelos o sedimentos óxidos con alto poder de adsorción y son termodinámicamente inestables en condiciones anoxias (Valores bajos de potencial redox) (Serife Tokslioglu, 1999).

#### - *F3 Metal ligado a materia orgánica.*

Estos metales pueden representar a una fracción que se puede romper el enlace al pasar condiciones oxidantes. Un caso típico es la deposición de sedimentos anóxicos sobre superficies en contacto con la atmosfera. (Serife Tokslioglu, 1999).

#### - *F4 Fase residual o lito génica.*

Son metales que forman parte de los minerales, formando parte de estructuras cristalinas. Los enlaces de los metales en estructuras cristalinas pueden ser improbables. (Serife Tokslioglu, 1999)

### **3.8. Digestión de los metales en los sedimentos por microondas**

El uso de digestiones por el calentamiento asistido por microondas bajo condiciones controladas ha demostrado ser una tecnología importante en la aplicación que requiera el calentamiento de una mezcla de reacción, ya que a menudo reduce drásticamente los tiempos de reacción. Esto quiere decir un sistema de reacción rápida.

#### **3.8.1. Uso de las microondas en digestión de muestras.**

Una de las grandes ventajas del uso de las microondas en comparación con métodos convencionales de digestión de muestras es, sin duda, la rapidez alcanzada en la cinética de la reacción de las muestras con las sustancias de digestión. La cuantificación de la concentración total de diferentes minerales en matrices de alimentos, se requiere realizar una etapa previa de mineralización, con el fin de eliminar en su totalidad la materia orgánica y proceder a continuación con el análisis de la concentración del mineral. (Trejos, 2011)

De esta manera, algunas muestras de difícil digestión, que antes necesitaban horas para descomponerse, pueden llegar a digerirse en el horno de microondas en un tiempo considerablemente bajo a comparación con la digestión abierta, facilitando el trabajo en laboratorio. Los reactores de microondas permiten el calentamiento rápido de las mezclas de reacción a altas presiones y temperaturas.

#### **3.8.2. Interacción de los materiales con las microondas.**

En general, la interacción de la irradiación de microondas con la materia se caracteriza por tres procesos diferentes:

##### ***a) Absorción.***

Materiales absorbentes, los materiales altamente dieléctricos, como los disolventes orgánicos polares, conducen a una fuerte absorción de microondas y consecuentemente a un calentamiento rápido del medio (por ejemplo disolventes). (Anton Paar, 2016)

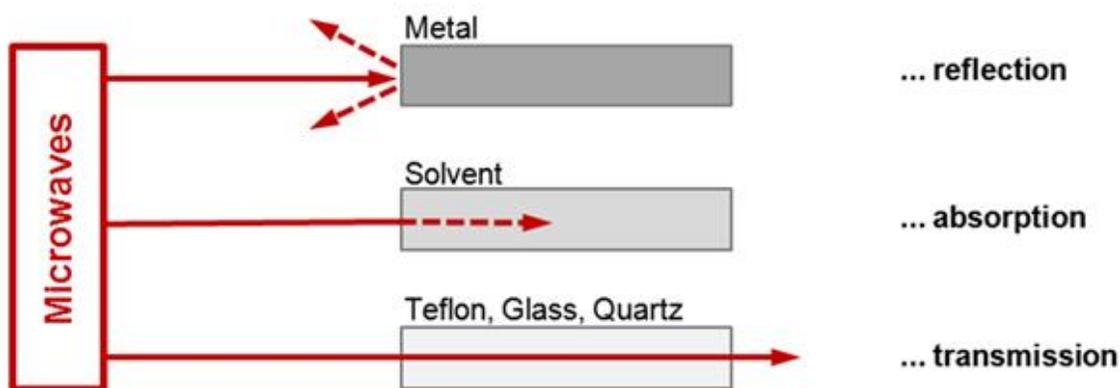
##### ***b) Transmisión.***

Materiales aislantes, que muestran sólo pequeñas interacciones con las microondas, las microondas pasan a través de estos materiales, esto las hace adecuadas como materiales de construcción para reactores. (Por ejemplo, Teflón, vidrio, cuarzo). (Anton Paar, 2016).

**c) Reflexión.**

Materiales conductores eléctricos. Si la radiación de microondas es reflejada por la superficie del material, casi no hay introducción de energía en el sistema. (Anton Paar, 2016)

**Figura 1. Interacción de diferentes materiales con microondas**



Fuente sitio web: Antón Para wiki

**3.8.3. Digestión de materiales para análisis de metales.**

Los metales contenidos en muestras se analizan por una amplia gama de métodos. Cuando se encuentran en grandes cantidades en la muestra, pueden ser determinados por métodos electroquímicos, e inclusive gravimétricos.

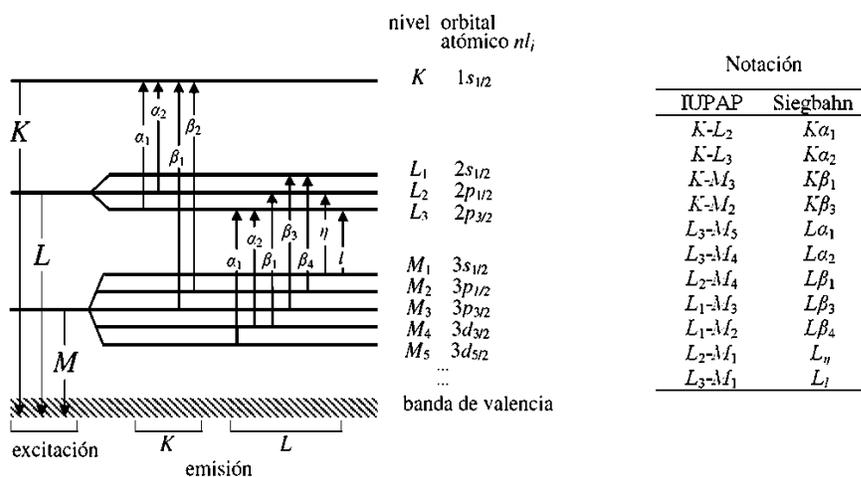
Sin embargo, no es así cuando se trata del análisis de cantidades traza de elementos. Por lo general, estas pequeñas cantidades son determinadas por métodos como espectrometría de absorción atómica por flama (FAAS), o de horno de grafito (GFAAS), Espectrometría de emisión atómica (AES), espectrometría de emisión atómica por plasma acoplado inductivamente (ICPAES), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS), fluorescencia de rayos X, (XRF), y cromatografía de iones (IC). (Mamani E. Q.2011)

**3.9. Espectroscopia de rayos X**

En la espectroscopia de fluorescencia de rayos X, se irradia la muestra en un intenso espectro, continuo y característico, procedente de un tubo de rayos X con un blanco de un metal pesado, como el tungsteno. El tubo funciona al potencial más alto posible, [...]. Si la radiación cae sobre un átomo, los rayos X de longitud de onda igual o inferior al

límite de absorción K pueden extraer un electrón K del átomo. Después de la extracción del electrón K, dentro del átomo sucede una serie de transiciones para que el electrón K regrese a su estado natural, mientras esto sucede emite radiaciones, primero como emisiones K como radiación fluorescente, luego emite radiaciones L, y luego emite radiación M. (Castellan, 1987), como se muestra en la Figura 2, se observa el paso del electrón K irradiado por los rayos X que es extraído hasta llegar al nivel K a partir de cada nivel natural dentro del átomo.

**Figura 2. Diagrama esquemático de las líneas de emisión más comunes (izquierda) y las dos notaciones usadas para indicar las líneas de diagrama (derecha).**



Fuente: Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopia de rayos x. Aplicación a la cuantificación sin estándares. (Limandri, 2011)

### 3.9.1. Aplicaciones de los rayos X.

El estudio de los rayos X ha desempeñado un papel primordial en métodos para identificar sustancias químicas y determinar las concentraciones de partículas ultramicroscópicas. El haz incidente en la muestra tiene energía suficiente para excitar el espectro de rayos X de cada elemento presentes en la muestra. Analizando el espectro emitido de la irradiación se puede identificar los elementos (Castellan, 1987). Algunas aplicaciones recientes de los rayos X en la investigación van adquiriendo cada vez más importancia ya que tiene un costo mínimo para un análisis químico multi elemental, además de presentar una gran sensibilidad.

### 3.9.2. Análisis de fluorescencia de rayos X.

Si los átomos se someten a la radiación de la energía apropiada, el electrón de las capas atómicas internas (K, L, M) es excitado y removido de su nivel energético. Debido a esta eliminación, el electrón para las capas exteriores cae, siguiendo leyes distintas, en la posición libre. Esto produce una radiación electromagnética relativamente simple que

oscila entre aproximadamente de 2 a 0,01nm. La radiación así generada es única y puede ser calculada con precisión para cada elemento, y la frecuencia de las líneas emitidas es proporcional al cuadrado del número de carga nuclear (z) del elemento respectivo. Por lo tanto, esta radiación se utiliza después de la longitud de onda o el registro de energía dispersiva para la detección cualitativa o la cuantificación de cada elemento con  $Z > 6$ . Estos rayos fueron llamados rayos X por su descubrimiento Röntgen. (Stoepler, 1992)

La técnica de rayos X energía dispersiva son perfectamente adecuadas para determinaciones de elementos múltiples con un rendimiento comparativamente alto de la muestra. Sin embargo, los límites de detección absolutos típicos son del orden de mg / kg. (Stoepler, 1992)

Un enfoque metodológico comparativamente nuevo, el análisis de Fluorescencia de Rayos X de Reflexión Total (FRXT), ha encontrado una aplicación mejorada y exitosa durante la última década. El principio es el uso de la reflexión total del haz de excitación a partir de fuentes de radiación convencionales en un soporte de superficie plana. [...]. El método se ha aplicado cada vez más y con éxito para el análisis multi elemental en el material ambiental y biológico.(Stoepler, 1992).

**Tabla 2. Límites de Detección para 10 elementos usando Fluorescencia de rayos X por Reflexión total, basado en un volumen de 50µL.**

Elemento	Límite de detección µg/L
Al	-
As	0.2
Cd	0.4
Co	0.1
Cr	0.4
Hg	0.2
Ni	0.1
Pb	0.2
Se	0.2
Ti	0.2

Fuente; (Stoepler, 1992) Metales peligrosos en el ambiente

Las dos técnicas de irradiación de rayos x, para el análisis de la Fluorescencia de la muestra, muestran diferencia en el ángulo de irradiación, tal como se describe continuación:

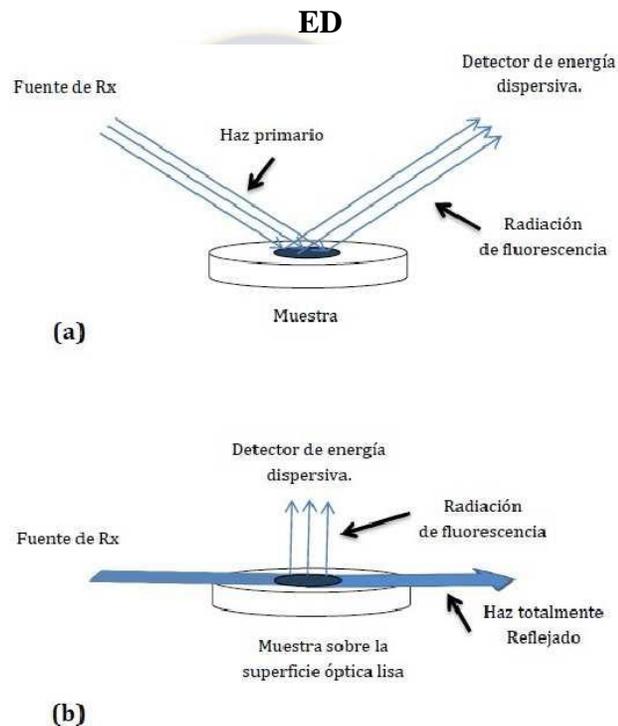
**a) FRX-ED**

Donde el haz primario impacta en la muestra con un ángulo de 40° como muestra la imagen3(a)

**b) FRXT**

La FRXT se utilizan haces rasantes por debajo de  $0.1^\circ$ , se observa la casi nula desviación del haz al interactuar con la muestra en la imagen (b)

**Figura 3. Arreglo experimental de la irradiación a la muestra para FRXT y FRX -**



Fuente: (Telleria, 2014) “Aplicación de fluorescencia de rayos-x por reflexión total en la determinación de concentración de zinc en cabello de niños para la estimación de niveles nutricionales”

**3.9.3. Tratamiento de muestras para análisis por Fluorescencia de Rayos X.**

La técnica de fluorescencia de rayos X de reflexión total es adecuada para el análisis de muestras digeridas en las cuales se desconoce el matriz del suelo donde es de gran importancia formular el método de digestión para poder tratar la muestra, ya que este método es capaz de determinar de con una gran sensibilidad .

**3.9.4. Método de análisis fluorescencia de rayos X por patrón interno de la muestra de digestión.**

El procedimiento se introduce un elemento a una concentración conocida y fija, tanto en las muestras como en los patrones de calibrado; el elemento añadido no debe estar

presente en la muestra original. Como parámetro analítico se utiliza la relación de intensidades entre el elemento a determinar y el patrón interno. En este caso, se supone que los efectos de absorción y de intensificación son los mismos para las dos líneas y que el uso de la relación de intensidades compensa estos efectos. (Skoog, 2001).

### **Dilución de la muestra y de los patrones**

En este caso tanto, la muestra como los patrones se diluyen con una sustancia que absorbe solo débilmente los rayos X, esto es, una sustancia que contiene elementos con números atómicos bajos. Entre los ejemplos de estos diluyentes se incluyen el agua; disolventes orgánicos que solo contienen carbono, hidrogeno y nitrógeno; almidón; carbonato de litio; alúmina; ácido bórico o vidrio de borato. Cuando se utiliza un exceso de diluyente, los efectos de la matriz llegan a ser prácticos constantes para las muestras y los patrones diluidos y se alcanza una compensación adecuada. Este procedimiento ha demostrado ser particularmente útil para el análisis de minerales, donde tanto las muestras como los patrones se disuelven en bórax fundido; después de enfriar, la masa fundida se excita de la manera usual. (Skoog, 2001)

#### **3.9.5. Características del reflector (porta muestra) en FRXT.**

Entre las características que debe tener un substrato reflector para análisis de fluorescencia de rayos X por reflexión total es:

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

De acuerdo a la experiencia a desarrollar puede elegirse, por ejemplo el cuarzo y el silicio que son adecuados para elementos con número atómico mayor a 16.

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

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

Los reflectores delgados son adecuados, debido a que no es necesario hacer correcciones por efectos de reforzamiento o de auto absorción, la intensidad medida depende únicamente de la producción de fluorescencia, de parámetros geométricos y de la eficiencia del detector; estos parámetros son todos constantes o bien se mantienen estables por largos períodos. (Cori, 2016)

### 3.9.6. Límites de detección en FRXT.

En un espectro de pulsos de rayos X se puede observar una línea aproximadamente continua sobre los picos característicos de los elementos que componen la muestra. Esta línea resulta principalmente de las interacciones de las radiaciones dispersas por la muestra del detector, y también de las propias radiaciones características emitidas por los elementos. Así, en cada pico en el espectro de pulsos hay un área debida en parte a la intensidad de los rayos X característicos (denominada intensidad líquida) de un elemento  $i$  y en parte al *continuum* o *background* (BG) en aquella región  $i$ . (Filho, 1999)

El límite de detección  $LD_i$  (cps) para cada elemento  $i$  está directamente relacionado con la intensidad del  $BG_i$  (cps) sobre el pico de ese elemento de acuerdo con la ecuación:

$$LD_i(cps) = 3 * \sqrt{BG_i}$$

En otras palabras, este límite mínimo detección puede ser expreso como una concentración elemental (ppm) que resulta en una intensidad líquida igual a tres veces la intensidad del BG (cps):

$$LD_i(ppm) = \frac{3 * \sqrt{BG_i}}{s_i}$$

Donde  $s_i$  representa la sensibilidad relativa elemental. De esta forma, los límites de detección para la técnica de FRXT son menores que la técnica convencional FRX-ED, debido a tres factores principales:

- 1) Baja intensidad del continuum, debido a la reducida frecuencia al soporte de la muestra en relación a la FRX-ED.
- 2) El flujo de la radiación primaria disponible para la excitación de la muestra, debido al haz reflejado, es mucho más efectivo en la técnica de FRX.
- 3) La distancia entre la muestra (filme fino) y el detector de Si es mucho menor que en la FRX-ED, y por tanto la eficiencia de los rayos X característicos es mayor. (Filho, 1999)

## 4. ÁREA DE ESTUDIO

### 4.6. Muestreo de sedimentos

Las muestras de sedimentos se colectaron de diferentes zonas descritas en la tabla 3 de la cuenca Katari Bajo área de estudio del proyecto “Polución acuática y remediación” financiado con fondos de la cooperación Sueca ASDI, que viene cooperando a la UMSA desde el 2001.

El muestreo de los sedimentos aluviales, al igual que el de otros objetos, depende de la variabilidad de éste (variabilidad de la población) y no de la extensión de la superficie por si sola (tamaño de la población). Sin embargo, la magnitud de la variabilidad está directamente relacionada con la extensión del terreno, pues a mayor superficie se abarcan más unidades diferentes de suelos. Para lograr un adecuado muestreo de los suelos, se deben tener presentes los principios básicos que lo orientan: variabilidad, homogeneidad, representatividad y selectividad.

Un diagnóstico adecuado de la integración de los siguientes aspectos:

- Caracterización del paisaje. Se requiere de una detallada descripción del paisaje correspondiente al área de muestreo.
- Descripción del perfil de suelo. Se debe realizar esta descripción para cada unidad de suelo diferenciada en el muestreo.
- Toma de muestras suficientes, en cantidad y calidad. Tanto la calidad como la cantidad de muestras son fundamentales para obtener datos analíticos de características y propiedades químicas y físicas del suelo, que sirvan de apoyo al diagnóstico.

### 4.7. Selección de las muestras

En el muestreo se recogió a partir de la excavación de los piezómetros que fueron realizados por métodos hidráulicos (uso de maquinaria) y otros por el método de golpe, para el análisis, de forma que el resultado obtenido proporcione un diagnóstico realista del universo investigado.

En el nuevo muestreo se debe tener en cuenta que se podrían introducir errores graves durante el muestreo y almacenamiento de las muestras, lo cual podría ocurrir debido a la contaminación de los equipos de muestreo, la descontaminación inadecuada de recipientes y contenedores y la pérdida de metales de interés por adsorción.

#### 4.8. Ubicación del muestreo

El área de estudio donde se efectuó el muestreo de los sedimentos es una de las áreas más problemática del Departamento de La Paz, los sedimentos son de la cuenca del Río Katari, cuyas agua residuales de diferentes ciudades desembocan en la Bahía Cohana afectando al lago menor del Lago Titicaca.

En el marco geográfico en el que se desarrollan diferentes estudios en la cuenca del río Katari acerca de la contaminación por parte de las agua residuales o agua servidas desde las nacientes Río Seque y Río Seco como afluentes al río Pallina, hasta su confluencia con el Río Katari y este que desemboca al lago menor del Lago Titicaca mediante la Bahía de Cohana. Formada por serranías paleozoicas y terciarias de poca altura y una extensa zona plana con sedimentos cuaternarios. El agua subterránea esta en dos acuíferos que tienen condiciones areniscas. (Oca, 1989) Por esta razón el área de estudio es en la cuenca Baja del Río Katari, que se puede apreciar en la figura 5, más específicamente en la zona del Río Katari por la intersección de la confluencia del Río Pallina y del Río Katari.

**Figura 4. Ubicación de la Cuenca Katari Bajo y del río Katari**

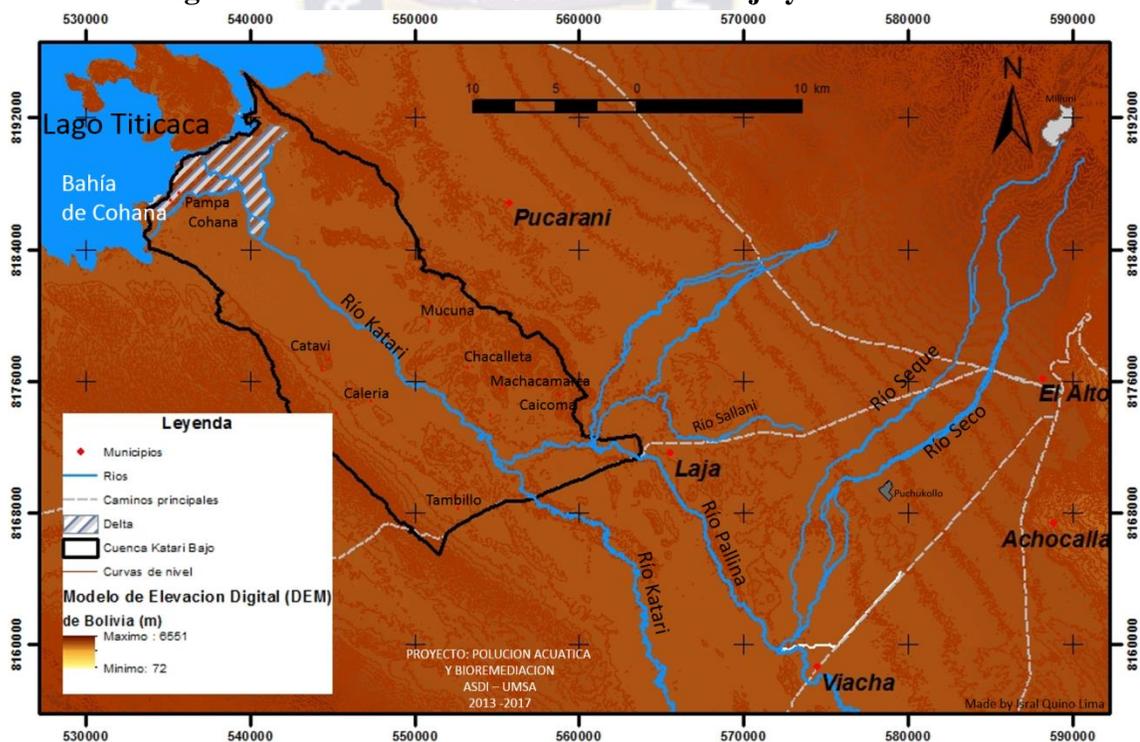


Imagen de la cuenca baja Katari mapa geológico, indica la población en cada municipalidad FUENTE: Proyecto Polución Acuática y Bioremediación, Cooperación Sueca Programa ASDI – UMSA, 2013 - 2017

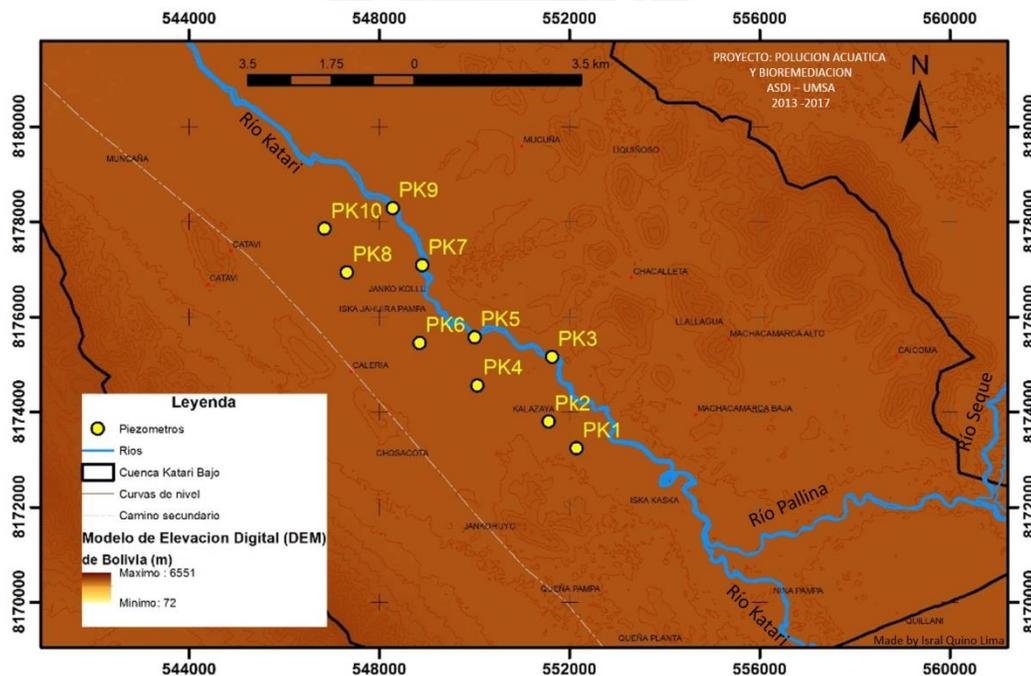
El muestreo realizado de los sedimentos a partir de los piezómetros instalados del proyecto de “Polución acuática y remediación”, se encuentran ubicadas en las cercanías del Rio Katari

**Tabla 3. Descripción de los puntos de muestreo.**

Código	Lugar	X	Y	Profundidad Final [m]
PK1	Pujri	552152	8173240	3.0
PK2	Pujri	551563	8173801	3.66
PK3	Masaya	551637	8175161	3.66
PK4	Masaya	550061	8174558	2.3
PK5	Masaya	550009	8175573	3.4
PK6	Caleria	548852	8175454	4.4
PK7	Caleria	548907	8177087	2.8
PK8	Caleria	547314	8176940	2.6
PK9	Caleria	548284	8178288	4.5
PK10	Catavi	546849	8177856	3.0

El detalle de la ubicación espacial de los piezómetros son apreciadas en la Tabla 3 y en la Figura 6, están en la zona 19K del sistema *Universal transversal of Mercator* donde las coordenadas x es la latitud y las coordenadas y son longitud.

**Figura 5. Ubicación de los piezómetros de las muestras del Rio Katari**



De cada punto donde se ubicó los piezómetros se tomó una muestra con distintas profundidades de los sedimentos, estas muestras son tomadas mediante el rango de profundidad del color del sedimento aluvial, la características de las profundidades de cada muestra es detallado en las siguientes tabla 4 y 5.

**Tabla 4. Rango de profundidades de las muestras en los piezómetros.**

N°	Piezómetro	Profundidad [m]
1	PK1	0 - 2,6
2		2,6 - 3,0
3	PK2	0 - 2,2
4		2,25 - 2,5
5		2,5 - 3,6
6	PK3	3,5 - 3,66
7	PK4	0 - 1,7
8		1,7 - 2,3
9	PK5	0 - 2,6
10		2,6 - 3,4
11	PK6	0 - 2,3
12		2,5 - 3,5
13		3,5 - 4,4
14	PK7	0 - 1,5
15		1,5 - 1,85
16		1,85 - 2,8
17	PK8	0 - 0,5
18		0,5 - 1,1
19		1,1 - 1,4
20		1,7 - 2,6
21	PK9	0 - 0,5
22		0,5 - 2
23		2,7 - 4,5
24	PK10	0 - 0,9
25		0,9 - 1,75
26		1,75 - 2,7
27		2,7 - 3

Tras la instalación de piezómetros en la cuenca Katari Bajo, no tienen una profundidad uniforme, esto es debido porque en la instalación se llegó a la capa rocosa, y esto se tomó como la profundidad final de cada piezómetro, en la tabla 5 se puede observar las profundidades de los piezómetros, además del criterio de tomar los tipos de muestras a diferentes profundidades dependiendo el color del sedimento.

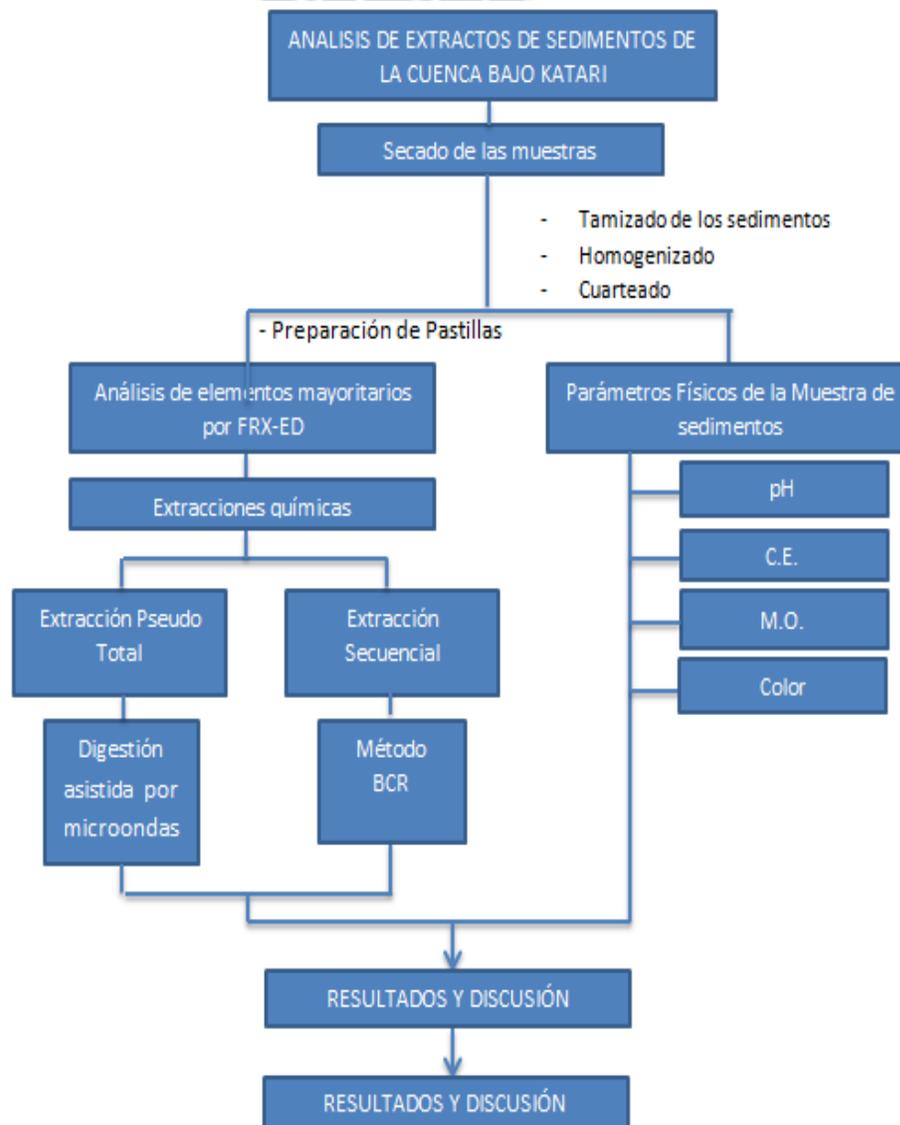
**Tabla 5. Profundidades de las muestras en cada piezómetro**

Metros	PK1	PK2	PK3	PK4	PK5	PK6	PK7	PK8	PK9	PK10
1										
2										
3										
4										
5										

## 5. MARCO METODOLÓGICO DE LA INVESTIGACIÓN

El marco metodológico para obtener datos de los metales pesados de su caracterización y el análisis por fluorescencia de Rayos X está construido para la interpretación al proceso de investigación que aporte con información al proyecto de “Polución Acuática y Bio remediación”, con el objeto de ponerlos de manifiesto y sistematizarlos, los pasos para la investigación realizados en laboratorio son a partir operaciones metodológicas validadas.

**Figura 6. Esquema del proceso de investigación**



### 5.6. Análisis físicos y químicos de las muestras de sedimentos

Son numerosos los parámetros que hay que considerar para caracterizar las propiedades de un suelo, y evaluar su repercusión sobre la fijación o movilización de especies química contaminantes presentes en los mismos. Entre los parámetros más importantes pueden citarse el pH, conductividad eléctrica y materia orgánica. A todo ello hay que añadir la necesidad de evaluar la presencia de metales y elementos trazas.

### 5.7. Parámetros físicos y químicos de los sedimentos

Las características de los elementos y los compuestos que conforman las capas de sedimentos por sus profundidades en esta región son definidas por los valores de Conductividad Eléctrica, pH de todas las muestras y color de las muestras.

#### 5.7.1. Secado de las muestras.

El secado de las muestras de sedimentos se las realizaron por exposición al aire dentro de un laboratorio cerrado, cuidando de que no haya corrientes de aire que puedan arrastrar partículas que puedan contaminar las muestras, esto se realizó por tiempo de 1 semana. Pasado el proceso de secado se tamizó las muestras con una malla de 1mm, considerando como muestra a analizar lo que pasa por el tamiz.

#### 5.7.2. Conductividad Eléctrica y pH.

Para la medida del pH de la muestra de suelos seco, según el método utilizado en el IBTEN UACA para la medida de pH de los suelos y su conductividad eléctrica, es tener una relación de 1:5 de la muestra con agua des ionizada. (Rayment, 2011)

Por lo tanto se pesaron 20g de muestra de suelo y se mezclaron con 100mL de agua des ionizada, y se lleva a agitación durante una hora, y se lleva a maceración de 24 horas, para alcanzar un equilibrio entre el soluto y el solvente.

**Figura 7. Medida de pH y Conductividad Eléctrica [ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ].**



Para la medida de los parámetros de pH y CE se utilizaron dos electrodos diferentes posteriores al pre tratamiento de la muestra con agua des ionizada.

Para operar con mayor exactitud y precisión se utilizó un material de referencia que es utilizado frecuentemente en el laboratorio de Calidad Ambiental en Viacha el MRC (Material de Referencia Casero).

### 5.7.3. Determinación de materia orgánica.

La determinación cuantitativa de la cantidad de materia orgánica total existente en un suelo o sedimento por el método de Walkley y Black. Este procedimiento apela a la digestión vía húmeda, en la cual la materia orgánica del suelo o sedimento, se digiere con  $K_2Cr_2O_7$  y  $H_2SO_4$ . El calor liberado por la reacción al diluirse el  $H_2SO_4$  (reacción exotérmica) ayuda al proceso de oxidación. El exceso de  $K_2Cr_2O_7$  sin reducir es determinado por valoración con  $FeSO_4$ . (GARCÍA, 2015)

**Figura 8. Determinación de Materia orgánica por titulación**

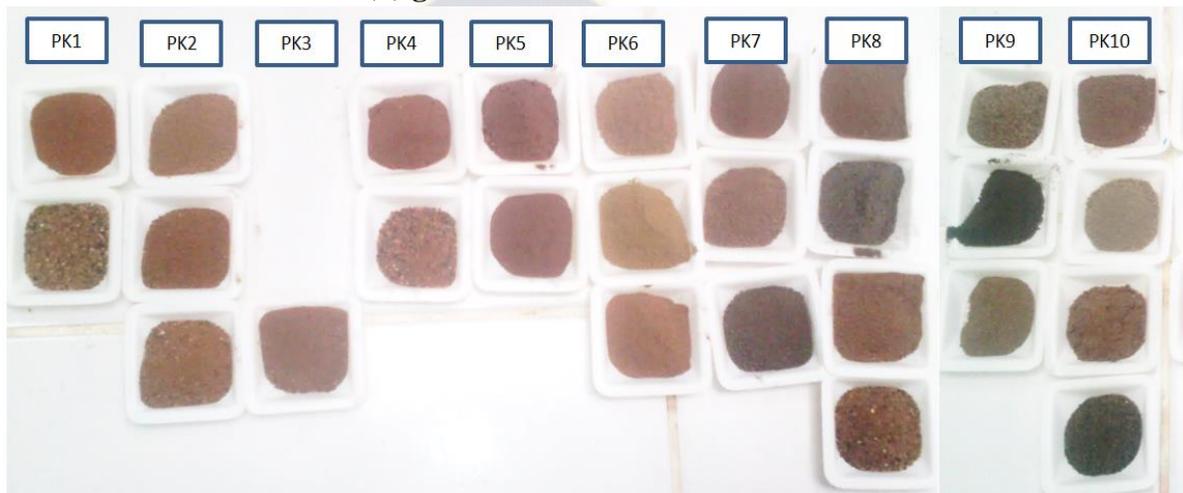


Para la determinación de materia orgánica la muestra debe estar completamente seca y tamizada, seguidamente agregar 1 g de muestra seca a un matraz Erlenmeyer de 250mL. Agregar 5ml de  $K_2Cr_2O_7$  1N y 10mL de  $H_2SO_4$  concentrado luego digerir por 30 minutos, agitando cada 5 minutos. Se debe agregar 100mL de agua destilada y 5ml de ácido fosfórico al 85%. 0.5mL de solución de difenilamina como indicador, la solución tomara un color negro. Titular con el sulfato ferroso hasta obtener una tonalidad verde esmeralda con tonalidades que dependen del tipo y color del suelo. (Cáceres, Determinación de Materia Orgánica en Suelos y Sedimentos, 2015)

#### 5.7.4. Color de los sedimentos.

Debido a la diferencia de los colores que presentan cada muestra de los puntos de muestreo es necesario clasificar el color que presentan cada muestra. Se determinó el color de los sedimentos (seco a temperatura ambiente y como muestra húmeda) con una tabla de Munsell, cuyos resultados son mostrados en la tabla 6.

**Figura 9. Determinación de color de los sedimentos (a) color de sedimentos (b) gama de colores en la tala Munsell**



(a)



(b)

La determinación del color se realiza mediante la tabla Munsell donde Tinta (Hue) se refiere a la longitud dominante de la luz reflejada, Intensidad (Croma) mezcla de tintas puras con colores grises y Valor (Value) es la medida de la claridad u oscuridad del color. (Mercado) Los resultados son reportados en la siguiente tabla, tomando en cuenta los colores característicos en muestra seca y muestra húmeda.

Tabla 6. Color de las muestras de sedimentos

N°	Muestra	Profundidad [m]	Color en muestra seca			Color en muestra Húmedo		
			Código	Matiz HUE	Descripción de color	Código	Matiz HUE	Descripción de color
1	PK1	0 - 2,6	5/4	5YR	Marrón rojizo	4/4	5YR	Marrón Rojizo
2		2,6 - 3,0	5/6	7.5YR	Marrón Fuerte	4/4	5YR	Marrón Rojizo
3	PK2	0 - 2,2	5/4	7.5YR	Marrón	4/4	7.5YR	Marrón oscuro
4		2,25 - 2,5	5/4	7.5YR	Marrón	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
5		2,5 - 3,6	5/6	7.5YR	Marrón fuerte	4/4	7.5YR	Marrón oscuro
6	PK3	3,5 - 3,66	5/2	7.5YR	Marrón Rojizo	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
7	PK4	0 - 1,7	5/3	5YR	Marrón – Marrón oscuro	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
8		1,7 - 2,3	4/4	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
9	PK5	0 - 2,6	4/4	7.5YR	Marrón	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
10		2,6 - 3,4	5/2	7.5YR	Marrón	3/2	5YR	Marrón Rojizo oscuro
11	PK6	0 - 2,3	5/4	7.5YR	Marrón	4/4	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
12		2,5 - 3,5	6/3	10YR	Marrón Pálido	4/4	10YR	Marrón Amarillento oscuro
13		3,5 - 4,4	5/4	7.5YR	Marrón	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
14	PK7	0 - 1,5	4/3	5YR	Marrón Rojizo	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
15		1,5 - 1,85	5/2	5YR	Marrón	3/3	5YR	Marrón – Marrón oscuro
16		1,85 - 2,8	4/1	10YR	Gris oscuro	2/2	10YR	Marrón muy oscuro
17	PK8	0 - 0,5	4/3	5YR	Marrón Rojizo	3/2	7.5YR	Marrón oscuro
18		0,5 - 1,1	5/1	10YR	Gris	2/2	10YR	Marrón muy oscuro
19		1,1 - 1,4	5/2	7.5YR	Marrón	4/2	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
20		1,7 - 2,6	5/4	7.5YR	Marrón	4/2	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
21	PK9	0 - 0,5	5/3	10YR	Marrón	3/4	10YR	Marrón grisáceo oscuro
22		0,5 - 2	3/2	10YR	Marrón grisáceo muy oscuro	2/2	10YR	Marrón grisáceo muy oscuro
23		2,7 - 4,5	4/4	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro	3/2	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
24	PK10	0 - 0,9	4/4	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro	3/2	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
25		0,9 - 1,75	5/2	10YR	Marrón grisáceo	4/2	10YR	Marrón grisáceo oscuro
26		1,75 - 2,7	5/4	7.5YR	Marrón	4/2	7.5YR	Marrón – Marrón oscuro
27		2,7 - 3	4/2	10YR	Marrón grisáceo oscuro	2/2	10YR	Marrón muy oscuro

### 5.8. Análisis de elementos mayoritarios por FRX – ED

Antes de iniciar el análisis, son escogidas cinco muestras para la determinación de elementos mayoritarios y de interés para el análisis de las extracciones, este análisis superficial nos dará un aproximado de o una idea de los reactivos usados como patrón interno para una lectura más sensible por el método de FRXT

Para el análisis de elementos traza en la muestra de sedimentos, de elementos en concentraciones del orden en de mg kg<sup>-1</sup>, el procedimiento de acondicionamiento más adecuado para la muestra es la obtención de una pastilla (*pressed pellets*). Esta pastilla se prepara sometiendo la muestra a una molienda fina, que resulte en tamaños de partícula final inferiores a 60µm (IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos., 2009), la pastilla debe ser homogenizada con un aglutinante con una relación en masa de 1,5g de muestra y 0,5g de almidón como aglutinante y efectuando posteriormente un prensado del polvo obtenido.

Las muestras son analizadas método de FRX-ED, pudiendo verificar como elementos de mayoritarios al Cu y al Zn, y como elementos de interés al Pb y al As, esto se realizó por la comparación de las áreas del espectro que emitían las energías Ka, como energías de fluorescencia.

### 5.9. Digestión en horno de microondas

#### 5.9.1. Descontaminación del vaso de digestión.

La descontaminación de los vasos de digestión se realiza en baño ácido nítrico (HNO<sub>3</sub> 10% v/v) por un tiempo de 24 horas. Después los vasos de digestión deben ser enjuagados tres veces con agua destilada y por lo menos cinco veces con agua desionizada. (IBEROARSEN, 2009) La digestión se la realizo en el laboratorio con un equipo Anton Paar Microwave 3000 con las siguientes especificaciones:

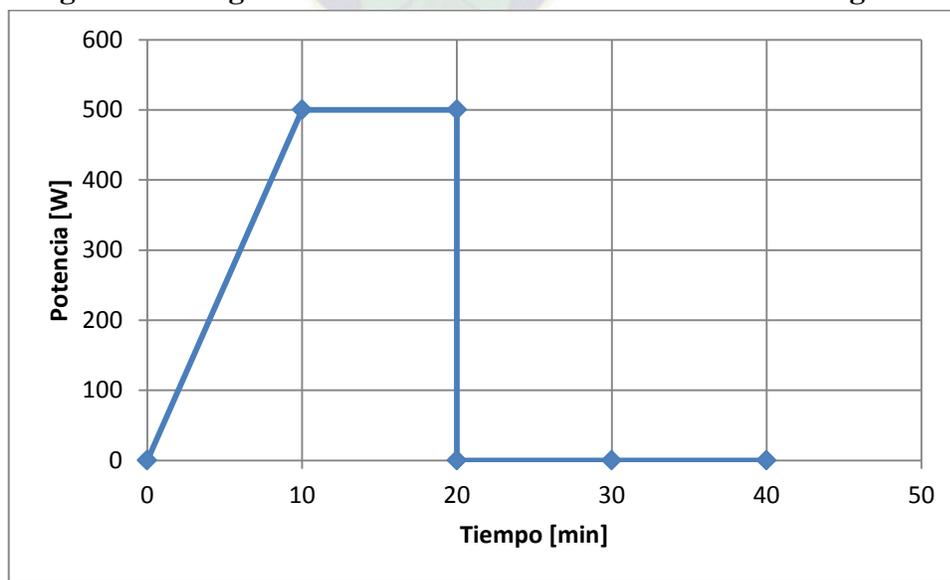
**Tabla 7. Especificaciones de los vasos de digestión.**

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

Fuente: Catalogo Anton Paar (Anton paar, 2016)

**Figura 10. Equipo de Digestión de Microondas del Laboratorio de Hidroquímica.**

La descontaminación de los frascos puede hacerse usando el mismo horno de microondas. En este caso, el procedimiento involucra la adición de 5mL de  $\text{HNO}_3$  concentrado a cada frasco. Se puede usar el siguiente programa de calentamiento: 10 minutos (500 W), 2 minutos de enfriamiento (0 W) y ventilación por 20 minutos, puede observarse las rampas de potencia en la figura 11. Al término del ciclo de calentamiento, los frascos deben enjuagarse como se describió anteriormente.

**Figura 11. Programa de descontaminación de los vasos de digestión**

Fuente IBEROARSEN 2009

### 5.9.2. Digestión de los sedimentos usando horno de microondas.

Los frascos nunca deben abrirse inmediatamente después del término del programa de calentamiento debido a la alta presión existente en el interior de los mismos. No se debe tampoco usar baño de hielo para el enfriamiento de los frascos, ya que el choque térmico puede dañar los recipientes. Es recomendable la utilización de un accesorio para el control de la presión y temperatura, principalmente en el caso del desarrollo de un método para muestras desconocidas. (IBEROARSEN, Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos., 2009).

### 5.9.3. Preparado de las muestras digeridas con estándar interno.

Para la determinación pseudo total de los metales presentes en las muestras de sedimentos se utilizó un aproximado de 250 mg, con 1.5mL de Ácido Nítrico bidestilado HNO<sub>3</sub> y 4.5mL de Ácido Clorhídrico bidestilado, dejando por 10 minutos. (Cáceres, et al, 2013). “Se debe evitar la utilización de potencias mayores del 60% de la potencia máxima del horno, cuando ésta fuera de 1000 W”. (IBEROARSEN, 2009)

El procedimiento utilizado para programar las rampas de potencia y tiempo en el equipo de Microwave 3000, mostrado en la figura 10, para realizar la digestión cerrada asistida por microondas utilizando agua regia en muestras de sedimentos, al igual que las cantidades de muestra, como los volúmenes de los reactivos.

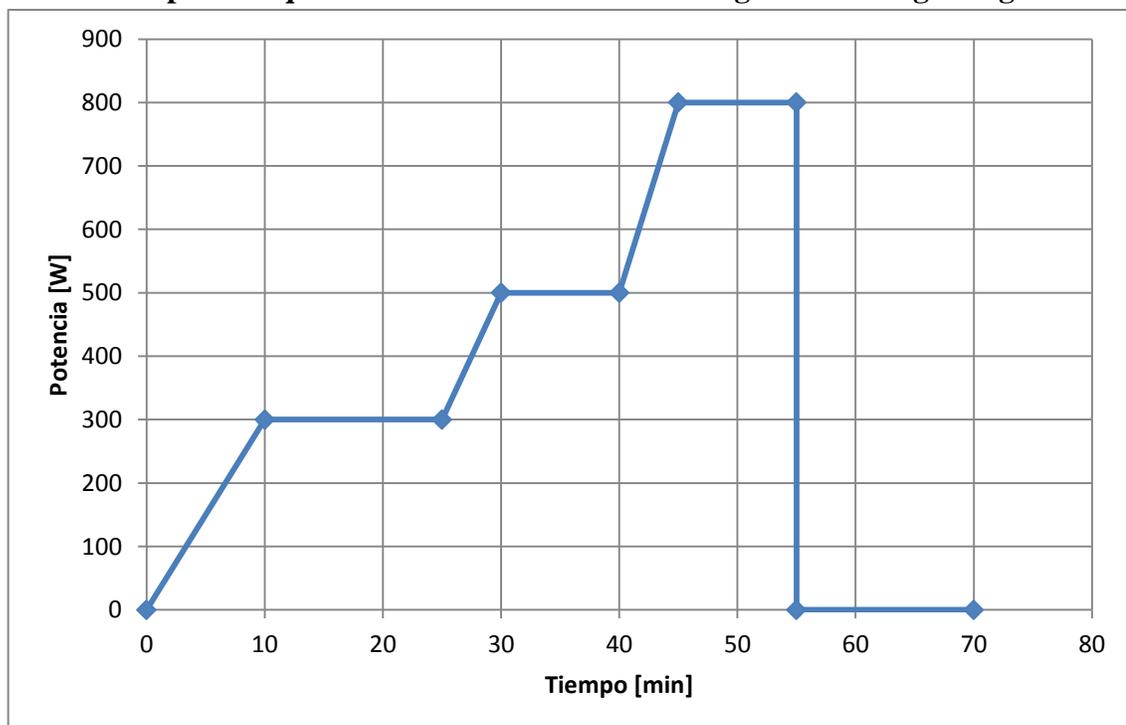
Una vez terminada la digestión, es recomendable esperar un tiempo de enfriamiento dentro del mismo equipo de microondas de los vasos de digestión. Una vez enfriado los vasos de digestión llevar a la campana de extracción para destapar, estos contiene gases de los ácidos y gases de la misma muestra por su descomposición.

**Tabla 8. El programa utilizado para la digestión es el utilizado en UACA.**

Fase	POWER	RAMP	HOLD	FAN
1	300	10:00	15:00	1
2	500	5:00	10:00	2
3	800	5:00	10:00	3

Obteniendo un proceso final de 55 minutos con una rampa de potencias de la siguiente característica, se debe considerar dejar un tiempo más para el enfriamiento de los recipientes de digestión. La presión interna dentro de cada vaso de digestión debe ser controlada, ya que esta no debe sobrepasar de las especificaciones de los recipientes de la tabla 5.

**Figura12. Programa de digestión de las rampas de potencia de irradiación con el tiempo a las que son sometidas las muestras digeridas con agua regia**



Es recomendable que el destapado de las muestras después del enfriado se los haga en una campana de extracción de gases, para preparar las soluciones de la muestra digerida, deben ser enjuagadas absolutamente todo las partes de los recipientes de digestión, comenzando con la tapa, luego los vasos de digestión el enjuague a los debe ser con agitación para extraer todos los remanentes de partículas solubles en agua del residuo sólido.

#### **5.9.4. Preparado de las muestras digeridas con estándar interno.**

Al definir los elementos de Pb, As, Cu y Zn a analizar por el método de Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total, debemos tener en cuenta que el reactivo elegido de estándar interno, no debe interferir con la señal en el espectro de las muestras.

Emplear un matraz de 25mL para la preparación de las soluciones de las muestras digeridas se adiciona un estándar interno de cobalto. Se agregó 250 $\mu$ L de Cloruro de Cobalto de 1000ppm junto con el enjuagado de la muestra digerida y son aforadas.

## 5.10. Determinación de metales por extracción secuencial

Antes de realizar las extracciones se debe considerar la preparación de los reactivos previo a iniciar cada paso de las extracciones secuenciales, caso contrario puede afectar la extracción en cada fase.

### 5.10.1. Preparación de los reactivos como extractantes.

#### - Solución de ácido acético (HOAc) 0.11M

Se tomó una alícuota de 6.32mL con una pipeta graduada Eppendorf y se diluyó a 1 litro con agua des ionizada de calidad 18.2  $\mu$ S/cm.

#### - Solución Clorhidrato de hidroxilamina ( $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ) 0.5M

La disolución de 0.5M de clorhidrato de hidroxilamina se obtiene pesando 34,125g del reactivo con 900mL de agua des ionizada en un matraz de un litro, acidificando la disolución con ácido nítrico hasta pH =2 con agitación constante. Una vez que se obtenga la acidez requerida, se afora a un litro.

Esta disolución hay que prepararla inmediatamente antes de utilizarla, a lo sumo, el mismo día en que se ha de realizar la extracción. Es importante acidificar con ácido nítrico diluido para precisar el pH final, ya que la disolución de clorhidrato de hidroxilamonio presenta hidrólisis ácida y con poca cantidad de nítrico es suficiente.

#### - Solución Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 30% ó 8.8M

Este reactivo se utiliza como lo suministra el fabricante, estabilizado para ácidos apH = 2-3 acidificando la disolución con ácido nítrico.

#### - Acetato de amonio ( $\text{NH}_4\text{OAc}$ ) 1M

Para preparar esta disolución, pesamos 77.08 g de acetato de amonio y mezclamos en unos 900mL de agua, ajustamos la disolución a pH = 2 con ácido nítrico y lo enrasamos hasta un litro con agua des ionizada.

El ácido nítrico es un ácido fuerte y el ión acetato es una base débil por lo que las primeras fracciones de nítrico se invierten en reaccionar con el ión acetato generando ácido acético e ión nitrato, por efecto de hidrólisis. En consecuencia es necesario añadir suficiente ácido nítrico para desplazar a todo el ion acetato.

### 5.10.2. Procedimiento de extracción.

El procedimiento de extracción secuencial BCR fue el seleccionado para el presente trabajo. Con el objetivo de comparar con la una digestión pseudo total de agua regia con

los extractos de cada fase, y de esta forma tener un criterio de cada una de las muestras analizadas.

Para realizar las extracciones se pesó 0.5gde las muestras seleccionadas a diferentes profundidades. Los criterios de la selección de los cuatro puntos de las muestras de los piezómetros es de acuerdo a su situación geográfica, en base a su cercanía la rio Katari (Figura 6), se puede observar que PK1 y PK10 están alejadas del rio Katari y las ubicaciones de PK5 y PK7 están cerca del Rio Katari, de esta manera podremos tener una idea del efecto de la contaminación antropogénica o natural.

**Tabla 9. Muestras seleccionadas para la extracción secuencial**

N°	Piezómetros	Profundidad [m]	Observación
1	PK1	0 - 2,6	Punto lejano al Rio Katari
2		2,6 - 3,0	
3	PK5	0 - 2,6	Punto cercano al Rio Katari
4		2,6 - 3,4	
5	PK7	0 - 1,5	Punto cercano al Rio Katari
6		1,5 - 1,85	
7		1,85 - 2,8	
8	PK10	0 - 0,9	Punto lejano al Rio Katari
9		0,9 - 1,75	
10		1,75 - 2,7	
11		2,7 - 3	

- ***Fracción 1 (f1, intercambiable + soluble en ácido, fracción).***

Para cada muestra, una alícuota de 20mL de ácido acético, 0,11 M, a 0,5 g de sedimento seco. El tubo se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. El extracto se separó del residuo sólido por centrifugación a 3.000 rpm y decantación del sobrenadante en un polietileno envase. El residuo se lavó con 10mL de doble agua des ionizada y se agita de nuevo durante 15 min, se centrifugó durante 20 minutos a 3.000 rpm. El sobrenadante se decantó y se retiró cuidadosamente para evitar la pérdida de cualquier residuo sólido. (R. Larios, 2011).

- ***Fracción 2 (f2, fracción reducible).***

Clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M 20mL de este reactivo (pH 1,5 ajustado con HNO<sub>3</sub>) se añadió al residuo en el tubo de centrifugación obtenido durante la etapa 1. El tubo se agitó durante 16 h a temperatura ambiente. El extracto se separó de la fase sólida por centrifugación a 3000rpm, tal como se describe en el paso 1.

- ***Fracción 3 (f3, fracción oxidable).***

Solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Cinco mililitros de (30%, pH de 2-3) Se añadió cuidadosamente en pequeñas partes al residuo en el tubo de centrifuga de la etapa 2. El tubo estaba cubierto con un cristal de reloj y se digiere a temperatura ambiente 1 h con sacudidas manuales ocasionales. Entonces, el contenido se digirió durante 1 h a  $85 \pm 2$  ° C en un baño de agua hasta que el volumen se redujo a 2-3mL. Otra parte alícuota de 10mL de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se agregó al residuo, se calentó de nuevo a  $85 \pm 2$  ° C, y se digiere durante 1 hora; entonces el volumen se redujo a sequedad. Después del enfriamiento, 50mL de acetato de amonio 1,0M (pH 2 ajustado con HNO<sub>3</sub> al residuo, y el tubo fue se agita durante 16 h a temperatura ambiente. El extracto fue separado de la fase sólida por centrifugación. La separación del sobrenadante decada muestra después del proceso de centrifugado correspondiente tanto a las extracciones como a las aguas de lavado fue realizada por medio de pipetas Pasteur. (R. Larios, 2011).

### **5.11. Preparación de las muestras de los extractos con estándar interno para FRXT**

Se preparan soluciones a partir de las fases de las extracciones secuenciales con la adición del estándar interno, para la cuantificación de los metales de interés por el método de Fluorescencia de Rayos X en cada fase de extracción.

Se debe emplear un matraz de 10mL tomando una alícuota de 9mL de cada uno de los extractos, se adiciona 50µL de la solución de Cloruro de Cobalto de 1000ppm, para obtener una señal que no sea demasiado grande en el espectro, y de esta manera poder cuantificar las concentraciones de los elementos de Pb, As, Cu y Zn.

### **5.12. Determinación de metales por fluorescencia**

Al llevar a cabo dos extracciones diferentes una extracción secuencias y además una digestión pseudo total de cada una de las muestras (la digestión ácida en microondas que se llevó, pero con la mitad de muestra), con el fin de obtener los contenidos totales en cada uno de los elementos de estudio; de esta forma se puede comparar la suma de los contenidos de dichos elementos en cada una de las fracciones con los contenidos totales, para así poder estimar el porcentaje de recuperación de nuestro método.

**Figura 13. Análisis de Fluorescencia de Rayos X IBTEN en la localidad de Viacha**  
a) Equipo de Fluorescencia de rayos X y b) Cátodo radiación gamma de Molibdeno



b)

Para el análisis de fluorescencia de rayos x por reflexión total se utilizó un generador de Rayos X ITAL STRUCTURES modelo COMPACT 3k5, cuyos rangos operativos de voltaje y amperaje son 40kv y 20mA respectivamente, con un cátodo de Molibdeno para la irradiación de las muestras.

Para las lecturas de las muestras se utilizan reflectores de cuarzo, los cuales son previamente preparados mediante un procedimiento de lavado especial. Una vez limpios los reflectores de cuarzo se colocan una alícuota de 10  $\mu\text{L}$  de la muestra sobre el reflector la cual es secado bajo una lámpara de infrarrojo durante 10 minutos. La muestra seca se deja enfriar durante 5 minutos para su posterior lectura obteniendo de esa manera los espectros.

**Figura 14. a) Preparado de las muestras en los reflectores b) Muestra centrada en el reflector de cuarzo**



### 5.12.1. Preparación de curva de calibración con multiestándar y estándar interno

Para realizar una curva de calibración se preparó soluciones multiestandar, perteneciente a UACA, el multiestandar consiste en un solución con Ag, Al, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cu, Fe, Li, K, Mg, Mn, Pb, Zn, se preparó cinco soluciones de 2, 4, 6, 8 y 10ppm. Se debe tomar en cuenta que el reactivo de estándar interno es el Cobalto, por lo tanto debe tener una concentración 10ppm en cada solución de la curva de calibración.

En un matraz aforado de 10mL se tiene las siguientes alícuotas:

**Tabla 10. Alícuotas para el preparado de la curva de calibración**

Alícuota de sol. Co 1000ppm [ $\mu\text{L}$ ]	Alícuota de Multiestandar [ $\mu\text{L}$ ]	Concentración Multiestandar [ppm]	Vol. Final [mL]
80	20	2	10
60	40	4	10
40	60	6	10
20	80	8	10
0	100	10	10

### 5.12.2. El lavado de los reflectores de cuarzo.

El material de trabajo empleado en este análisis considera, principalmente, a los recipientes contenedores de muestras y estándares y las celdas para realizar las lecturas en el espectrómetro. Los materiales deben ser lavados y enjuagados de acuerdo a los siguientes pasos:

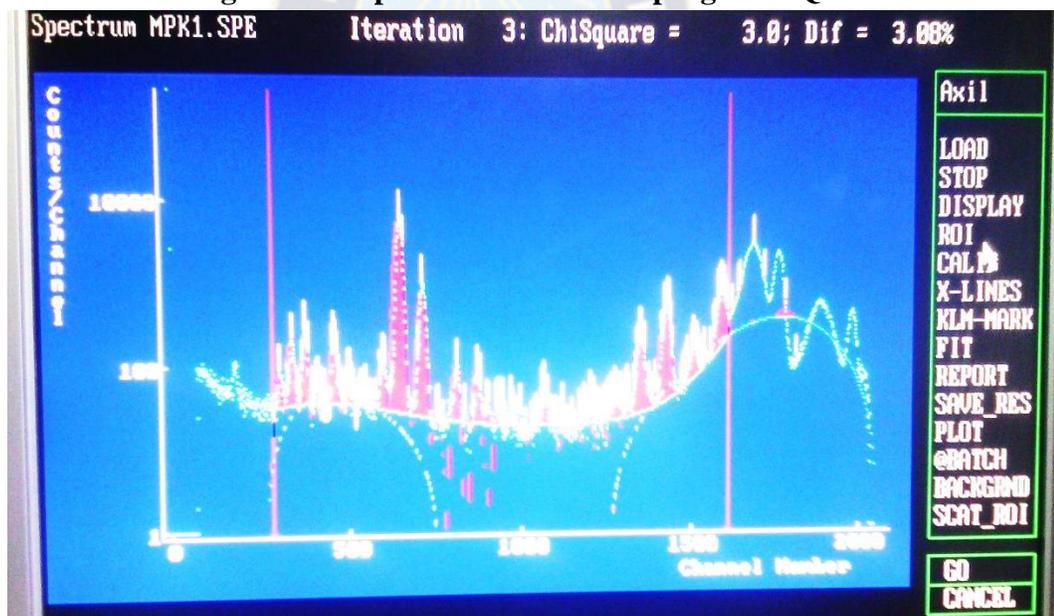
- Se enjuaga con agua de grifo, inmediatamente después que se ha usado en el análisis.
- Se vuelve a enjuagar con agua destilada y se deja en remojo por 24 horas en un baño de ácido nítrico al 10%.
- pasado el tiempo se enjuaga con agua de grifo y agua destilada.
- se pasa con una solución de detergente especial (Extrán neutro Merck o similar) para limpieza de material de vidrio del porta muestra.
- Se enjuaga tres veces con abundante agua destilada para remover los residuos de detergente.
- Se enjuaga con abundante agua 18 o con agua ultra pura.
- Se deja escurrir. Si se requiere acelerar el proceso de secado, el material se dispondrá en una estufa a una temperatura máxima de 50 °C.

### 5.12.3. Software del espectro de FRX.

El programa operador para la identificación y cuantificación de la interacción de los rayos X con la materia es el QXAS (*Quantitative X Ray Analysis System*) el programa es instalado y utilizado en el paquete de operación de Windows y ejecutado en MS-DOS.

Es recomendable realizar una calibración del espectro en cuanto a las señales de Ka y Kb de señales conocidas de espectros de elementos identificados. Una vez que el espectro que se desea analizar de la muestra es abierto en el programa QXAS, este debe ser ajustado para el análisis multielemental (IAEA Laboratories Seibersdorf, 2007), como el ajuste de la región de interés, con el fin de despojar el fondo y resolver solapamientos de picos,

Figura 15. Espectro de FRX en el programa QXAS



## 6. RESULTADOS Y DISCUSIONES

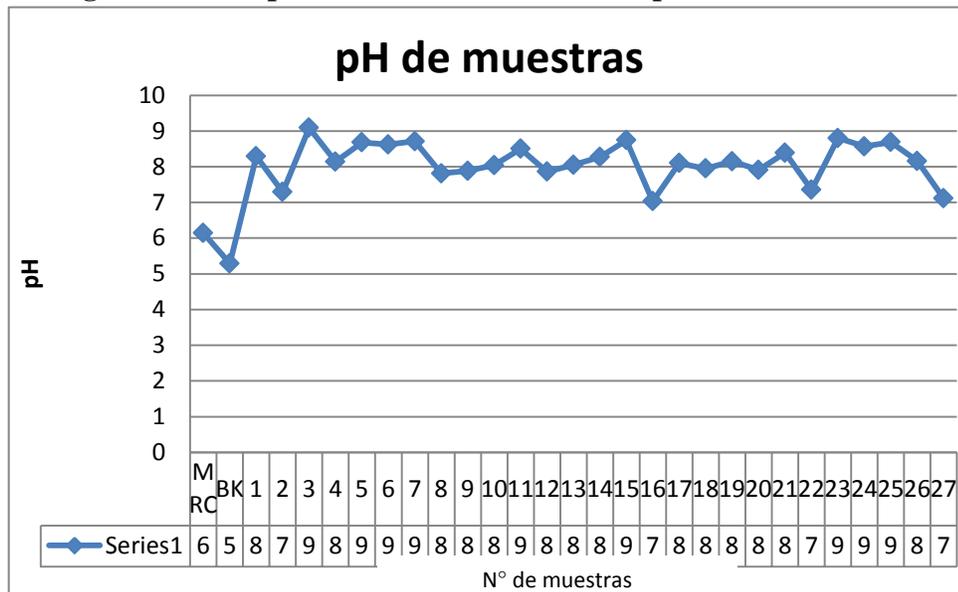
Los resultados en detalle son comparados en graficas como también en tablas a continuación. En general podemos apreciar el pH de las soluciones de los sedimentos analizados (suspensión muestra/agua) tienen una alcalinidad débil a alcalinidad moderada, característico de los suelos salinos.

**Tabla 11. Resultados de las características físicas y químicas de las muestras**

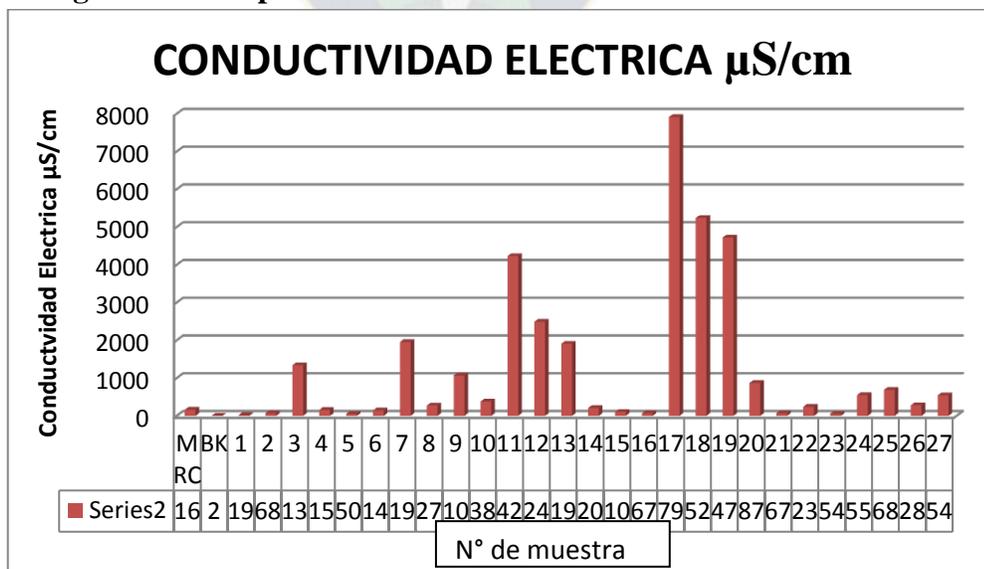
N°	Muestra	Profundidad	Color muestra seca	pH	CE	MO
1	PK1	0 - 2,6	Marrón rojizo	8,29	19,3	0,751
2		2,6 - 3,0	Marrón Fuerte	7,29	67,6	0,617
3	PK2	0 - 2,2	Marrón	9,09	1340	0,054
4		2,25 - 2,5	Marrón	8,14	159,1	0,348
5		2,5 - P.F.	Marrón fuerte	8,68	50	0,054
6	PK3	3,5 - P.F.	Marrón Rojizo	8,62	144	0,080
7	PK4	0 - 1,7	Marrón – Marrón oscuro	8,71	1956	0,188
8		1,7 - 2,3	Marrón – Marrón oscuro	7,81	273	0,080
9	PK5	0 - 2,6	Marrón	7,88	1067	0,080
10		2,6 - 3,4	Marrón	8,04	380	0,188
11	PK6	0 - 2,3	Marrón	8,5	4230	0,054
12		2,5 - 3,5	Marrón Pálido	7,86	2490	0,080
13		3,5 - 4,4	Marrón	8,05	1909	0,214
14	PK7	0 - 1,5	Marrón Rojizo	8,27	208	0,751
15		1,5 - 1,85	Marrón	8,74	103	0,322
16		1,85 - 2,8	Gris oscuro	7,03	67	1,677
17	PK8	0 - 0,5	Marrón Rojizo	8,1	7910	0,724
18		0,5 - 1,1	Gris	7,95	5240	1,119
19		1,1 - 1,4	Marrón	8,15	4720	0,054
20		1,7 - 2,6	Marrón	7,91	871	0,054
21	PK9	0 - 0,5	Marrón	8,39	67,3	0,054
22		0,5 - 2	Marrón grisáceo muy oscuro	7,35	239	2,525
23		2,7 - P.F.	Marrón – Marrón oscuro	8,8	54	0,456
24	PK10	0 - 0,9	Marrón – Marrón oscuro	8,57	550	3,136
25		0,9 - 1,75	Marrón grisáceo	8,69	687	0,590
26		1,75 - 2,7	Marrón	8,16	281	0,080
27		2,7 - 3	Marrón grisáceo oscuro	7,11	544	0,134

El pH de las muestras de sedimentos indican una calidad de suelos de carácter salino por el balance de alcalino y débilmente alcalino, lo que puede afectar a la gran cantidad de metales que pueden ser insolubles en agua por este carácter, ya que si se presenta alguna movilidad de metales por diferentes medios de difusión natural o antropogenico, estos pueden sedimentarse en los mismos sedimentos.

**Figura 16. Comparación de la variación del pH de las soluciones**



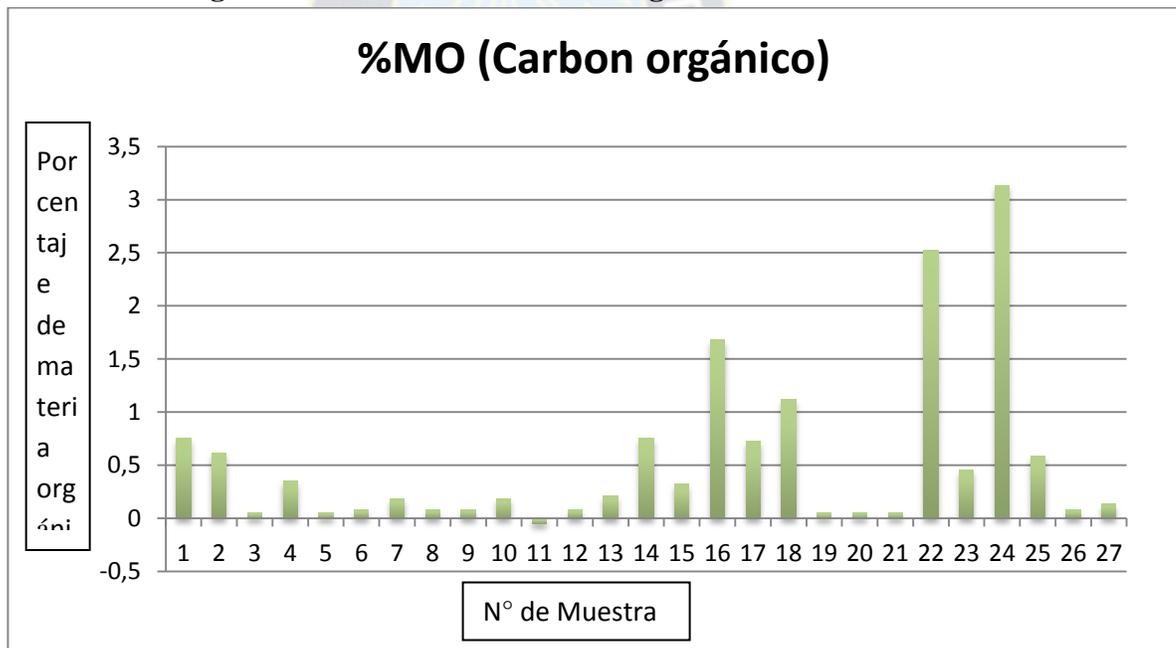
**Figura 17. Comparación la conductividad eléctrica de cada muestra**



Los valores de conductividad eléctrica indican un estimado de la cantidad de iones que pueden ser solubles en agua, esta explicación es debido al método de análisis de conductividad eléctrica utilizada. En la tabla 9 se puede apreciar que existe una relación en los valores altos de conductividad eléctrica en las capas arables, esto dependiendo del tipo de iones que presentan pueden afectar a las actividades de cultivo.

La cantidad de carbono orgánico presente en las muestras, presentan valores moderadamente altos en las muestras con profundidades superiores a los 2 metros. Al observar los colores de las muestras se puede realizar un análisis superficial de las muestras relacionadas a la cantidad de materia orgánica, que la muestras de sedimentos de color claro, presentan poca materia orgánica.

**Figura 18. Cantidad de materia orgánica de cada muestra**



### 6.6. Concentraciones de metales en la extracción pseudo total

El contenido pseudo total de los metales estudiados que se presentan después de una extracción con una digestión asistida con microondas varía como sigue: As (6,1 - 253,3 mg / kg), Pb (0,5 – 296,1 mg / kg), Cu (0,1 - 246 mg / kg), Zn (0,3 – 604,2 mg / kg). Estos resultados son mostrados en la tabla 12, donde podemos observar que la muestra del piezómetro PK18, la muestra del intervalo de profundidad de 0,5 metros a 1,1 metros puede presentar un error de manipulación de la muestra, debido a que las

concentraciones de cada uno de los metales son demasiado altas, por esta razón no se tomara en cuenta para su discusión y evaluación.

Se puede apreciar que cada muestra de profundidad de los piezómetros ubicados en la cuenca Katari Bajo hay presencia de As, además de la contenido de Pb en la mayoría de las muestras de sedimentos. Por otra parte los elementos de Cu y de Zn no están presentes en todas las muestras de sedimentos.

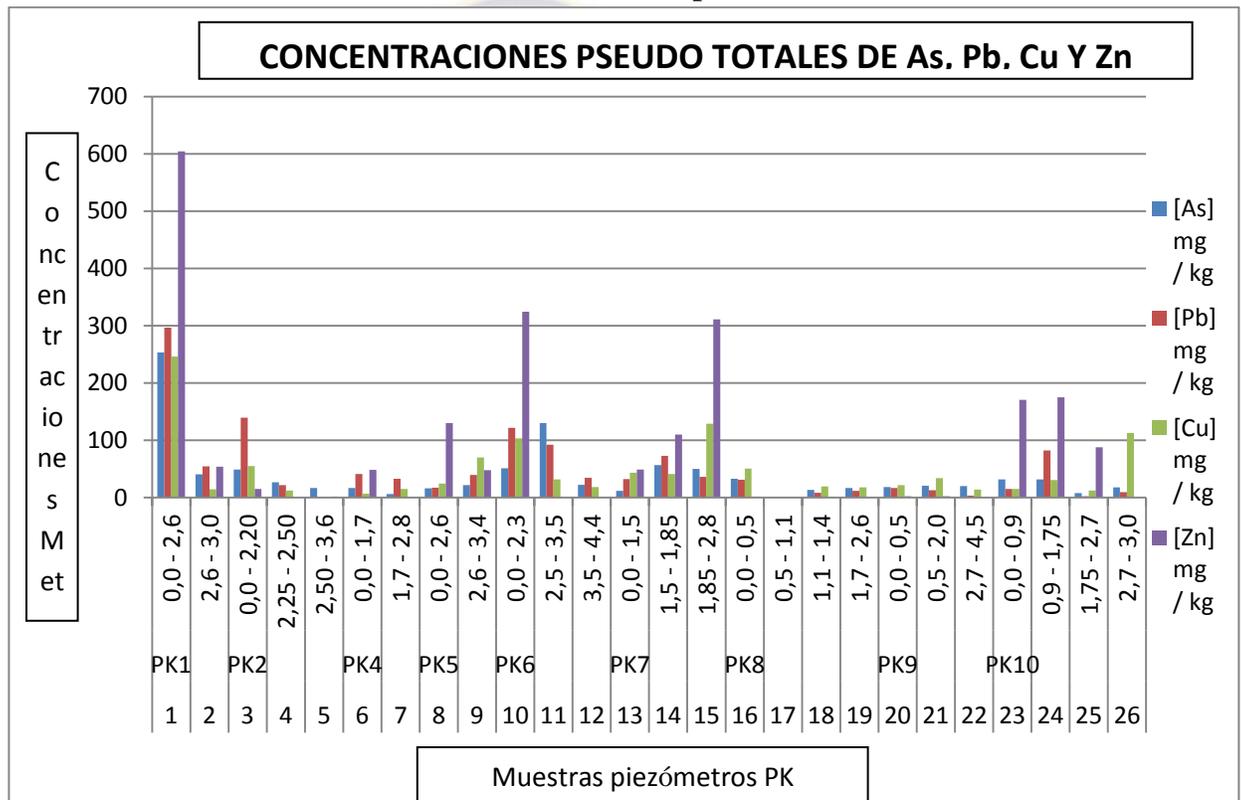
**Tabla 12. Concentración pseudo totales de los metales de As, Pb, Cu y Zn**

N°	Código	Muestra	[As] mg / kg	[Pb] mg / kg	[Cu] mg / kg	[Zn] mg / kg
1	PK1	0,0 - 2,6	253,3	296,4	246,2	604,2
2		2,6 - 3,0	40,6	54,1	14,4	53,5
3	PK2	0,0 - 2,20	48,6	139,1	55,0	15,1
4		2,25 - 2,50	26,5	21,7	12,2	0,3
5		2,50 - 3,6	16,5	0,5	0,1	1,6
6	PK4	0,0 - 1,7	16,5	41,2	6,3	48
7		1,7 - 2,8	6,1	32,5	15,0	
8	PK5	0,0 - 2,6	16,2	17,0	24,3	130,1
9		2,6 - 3,4	21,9	39,1	69,7	47,6
10	PK6	0,0 - 2,3	51,1	121,5	103,4	324,3
11		2,5 - 3,5	129,9	92,3	31,8	
12		3,5 - 4,4	22,2	34,3	18,0	
13	PK7	0,0 - 1,5	11,3	32,2	43,4	48,5
14		1,5 - 1,85	56,8	72,9	40,9	109,6
15		1,85 - 2,8	49,9	35,7	128,7	311,1
16	PK8	0,0 - 0,5	32,7	31,1	50,2	1,7
17		0,5 - 1,1	2195,8	1085,0	5743,5	8702,4
18		1,1 - 1,4	13,4	8,4	19,2	
19		1,7 - 2,6	16,4	11,4	17,7	
20	PK9	0,0 - 0,5	18,2	16,5	21,4	2,3
21		0,5 - 2,0	20,3	12,4	33,8	1,9
22		2,7 - 4,5	20,1	3,4	13,5	
23	PK10	0,0 - 0,9	31,5	14,9	14,8	170,5
24		0,9 - 1,75	31,7	82,0	30,6	175
25		1,75 - 2,7	7,7	5,6	12,3	87,9
26		2,7 - 3,0	17,9	9,46	112,7	46,1

La comparación del contenido de los elementos analizados por Fluorescencia de Rayos X se puede apreciar en figura 19, donde el análisis muestra la cantidad de los metales

As, Pb, Zn y Cu presentes en cada muestra de sedimentos. Podemos observar la gran presencia de Zn en superficie en los piezómetros de PK1, PK6 y PK8, según el mapa de la figura 5, estos puntos son puntos lejanos al río Katari.

**Figura 19. Concentración pseudo totales de los metales de As, Pb, Cu y Zn en las muestras de los piezómetros**



### 6.7. Concentraciones de metales en las fases extraídas

Las muestras seleccionadas con las características descritas en la tabla 6 son evaluadas por los datos por el equipo de Fluorescencia de rayos X previo a un tratamiento de extracción, según la reactividad de la matriz unida a los metales analizados.

#### a) Resultados de fase de matriz de Carbonatos

Las concentraciones de las soluciones de los extractos ácidos de los metales a analizar por Fluorescencia de Rayos X por el método de Reflexión Total, de los puntos de PK1, PK5, PK7 y PK10 son mostrados en la siguiente tabla, detallando las muestras de

sedimentos por profundidad, de miligramos de los metales por un kilogramo de muestra de sedimento.

El rango donde se encuentran las concentraciones de los metales unidos carbonatos son As (0,87–2,34 mg/kg), Pb (0,17 – 2,63mg/kg), Cu (0,26-13,27mg/kg), Zn (3,15–43,45mg/kg).

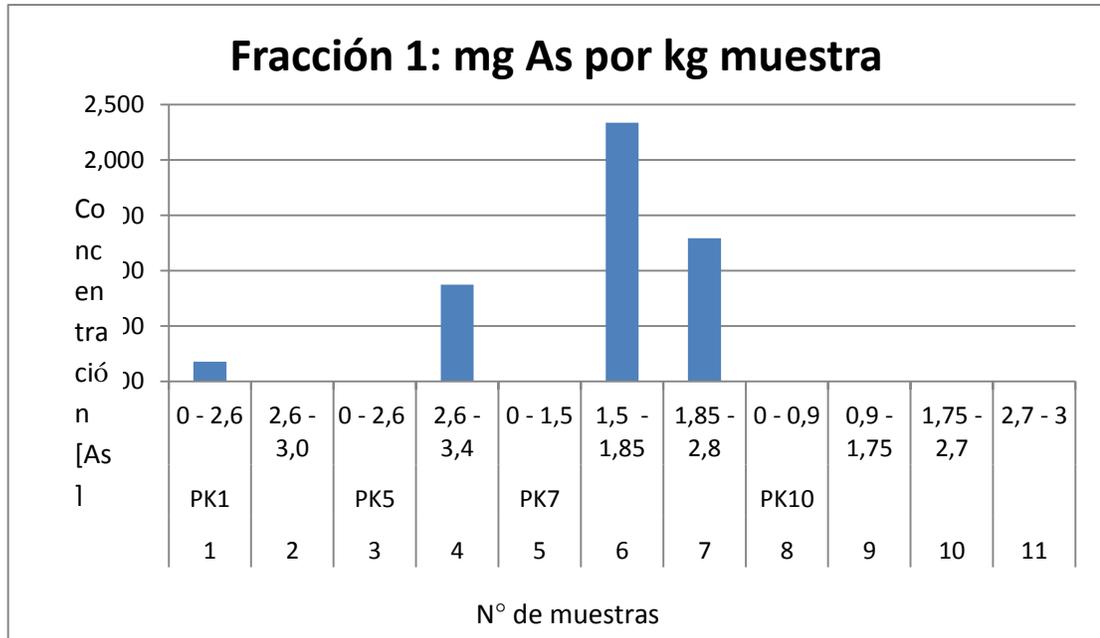
**Tabla 13. Concentración de la primera fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas**

N°	Muestra	Profundidad	[As] mg/kg	[Pb] mg/kg	[Cu] mg/kg	[Zn] mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	0,176	0,440	1,277	9,775
2		2,6 - 3,0	<LD*	0,469	0,512	15,236
3	PK5	0 - 2,6	<LD*	<LD*	0,260	1,820
4		2,6 - 3,4	0,874	0,830	2,097	10,331
5	PK7	0 - 1,5	<LD*	0,553	0,298	6,974
6		1,5 - 1,85	2,336	0,969	0,684	13,448
7		1,85 - 2,8	1,293	2,629	13,275	43,445
8	PK10	0 - 0,9	<LD*	0,433	1,255	9,611
9		0,9 - 1,75	<LD*	0,556	0,342	7,657
10		1,75 - 2,7	<LD*	0,207	0,331	3,149
11		2,7 - 3	<LD*	0,176	0,882	12,302

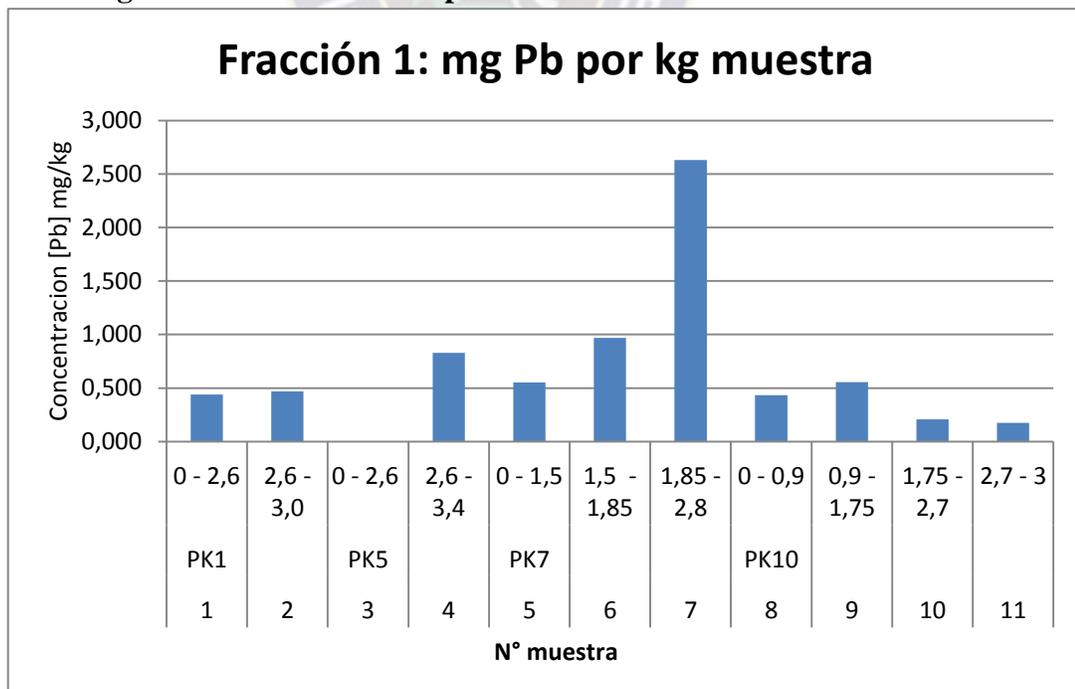
\*LD teórico en matriz líquida (As: 0,2) (Pb: 0,2) Tabla 2; <LD Valores de concentración negativo en matriz líquida

En la tabla 13 se puede observar que algunas concentraciones de metales en los extractos están por debajo del límite de detección (<LD), por esta razón que la comparación de las concentraciones en los figuras 20, 21, 22 y 23 no se incluye para graficarlos.

**Figura 20. Concentración primera fracción de los metales de Arsénico**



**Figura 21. Concentración primera fracción de los metales de Plomo**



**Figura 22. Concentración primera fracción de los metales de Cobre**

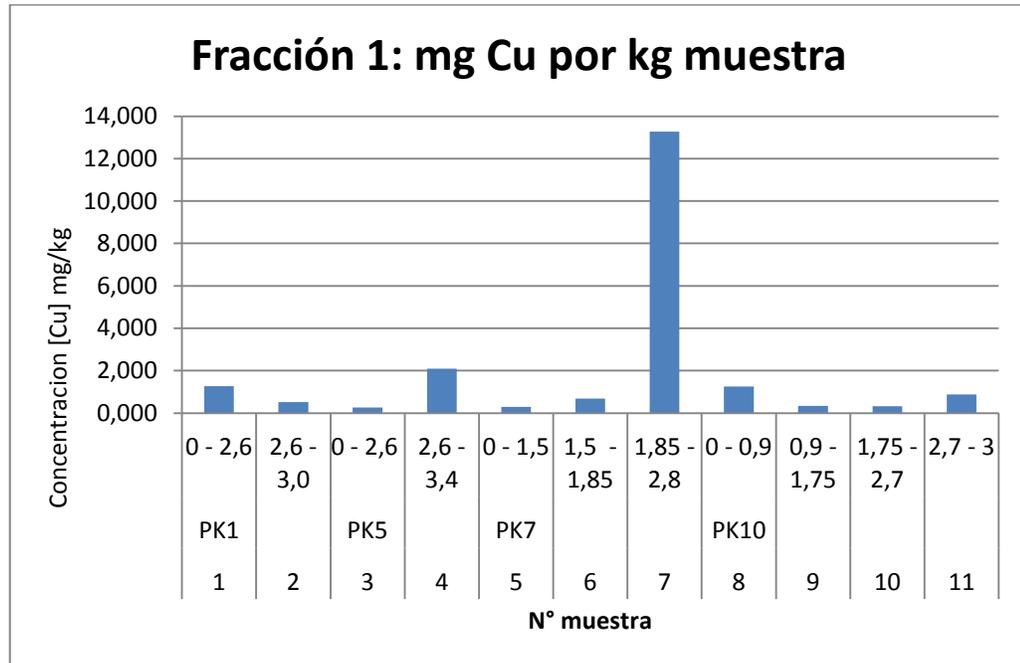
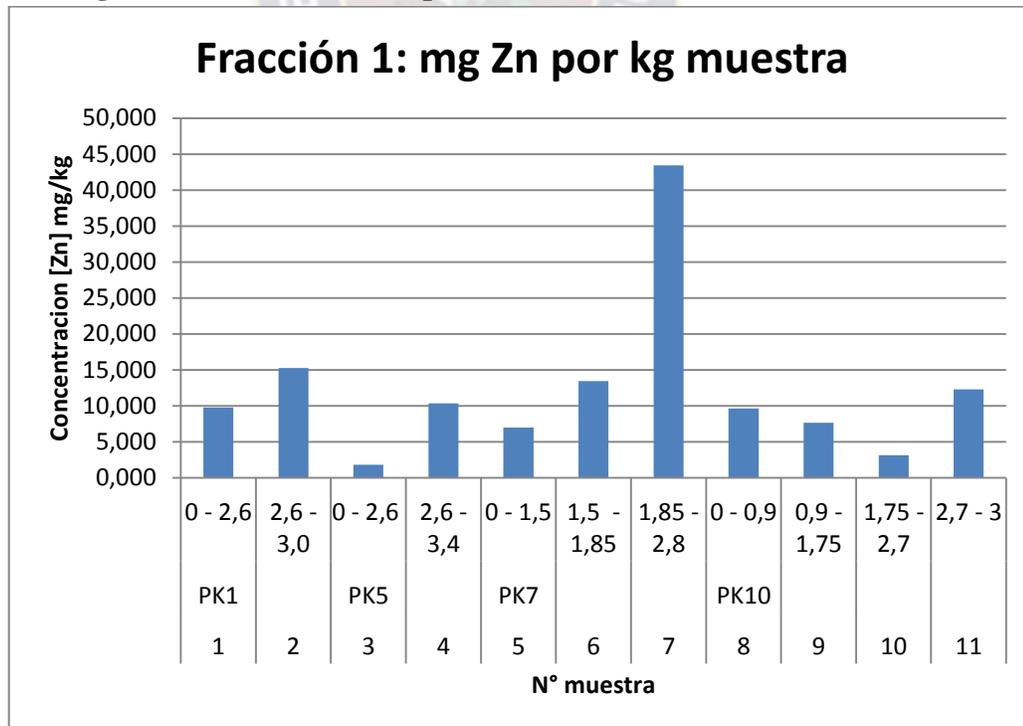


Figura 23. Concentración primera fracción de los metales de Cobre



### b) Resultados de fase de matriz de Reducible

Los metales presentes en esta fase pasan a formar parte de la solución acuosa del sedimento si esta en agentes oxidantes. Estos óxidos inestables en presencia de reactivos de bajos niveles de potencial redox como el Clorhidrato de Hidroxilamina como agente oxidante.

**Tabla 14. Concentración de la segunda fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas**

N°	Muestra	Profundidad	[As] mg/kg	[Pb] mg/kg	[Cu] mg/kg	[Zn] mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	10,4	78,0	1181,6	340,664
2		2,6 - 3,0	0,4	5,548	6,8	<LD*
3	PK5	0 - 2,6	<LD*	1,2	7,1	<LD*
4		2,6 - 3,4	19,0	8,4	49,7	<LD*
5	PK7	0 - 1,5	6,3	11,3	10,8	<LD*
6		1,5 - 1,85	<LD*	3,2	10,3	<LD*
7		1,85 - 2,8	4,5	10,2	12,6	<LD*
8	PK10	0 - 0,9	1,5	10,7	8,4	<LD*
9		0,9 - 1,75	2,2	11,7	9,3	<LD*
10		1,75 - 2,7	<LD*	2,4	2,7	<LD*
11		2,7 - 3	0,97	6,3	7,8	<LD*

\*LD teórico en matriz líquida (As: 0,2) (Pb: 0,2) Tabla 2; <LD Valores de concentración negativo en matriz líquida

Esta fracción del extracto reducible presenta metales asociados al extractante dentro del rango de As (0,4–19 mg/kg), Pb (1,2 – 78 mg/kg), Cu (2,7 – 49,7 mg/kg), Zn (3,15–43,45mg/kg). En el figura 26 se puede observar que el valor de Cu de la muestra superficial de los sedimentos de PK1 excede al valor pseudo total que se registró en la tabla 10 de la misma muestra.

Figura 24. Concentración segunda fracción de los metales de Arsénico

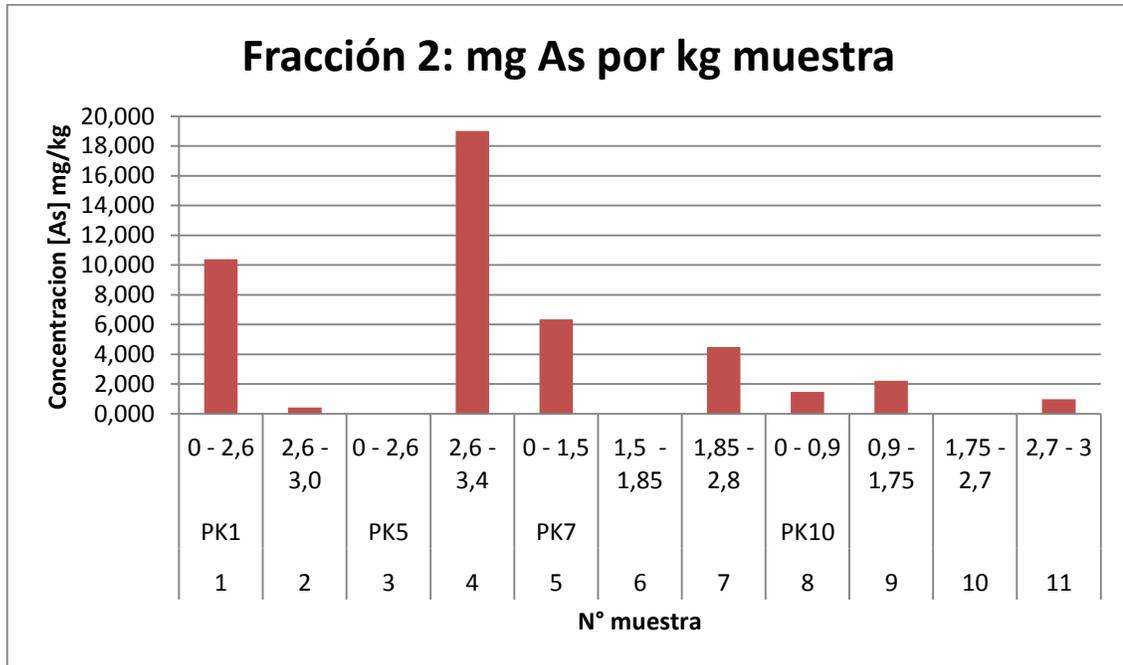


Figura 25. Concentración segunda fracción de los metales de Plomo

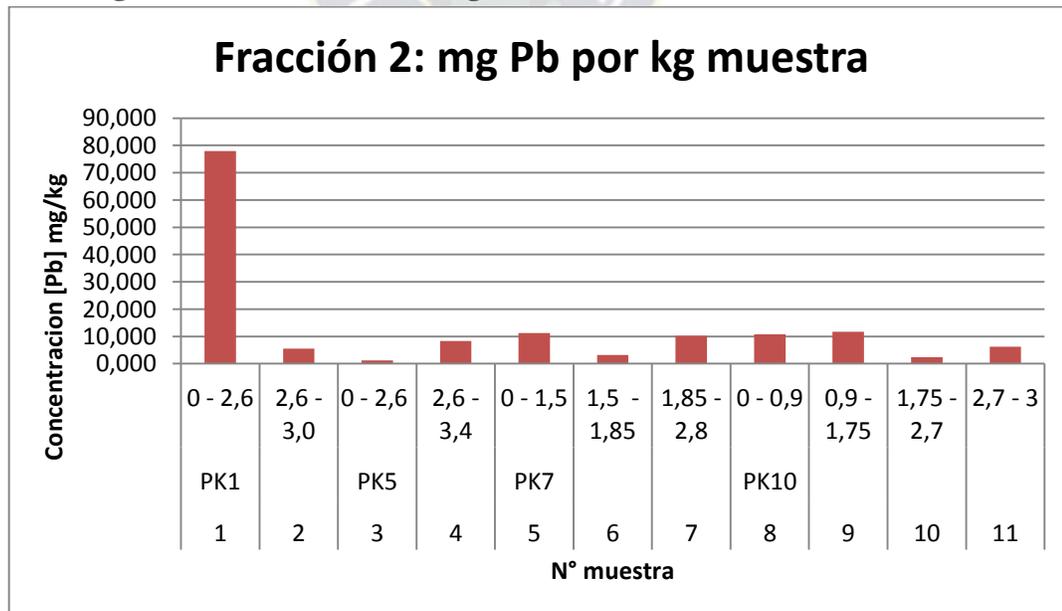


Figura 26. Concentración segunda fracción de los metales de Cobre

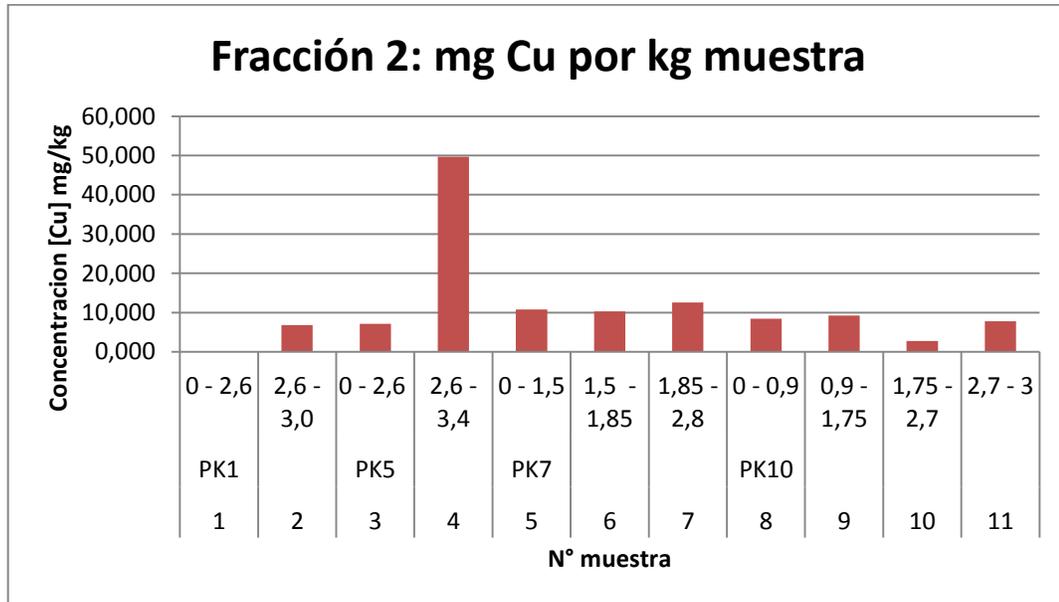
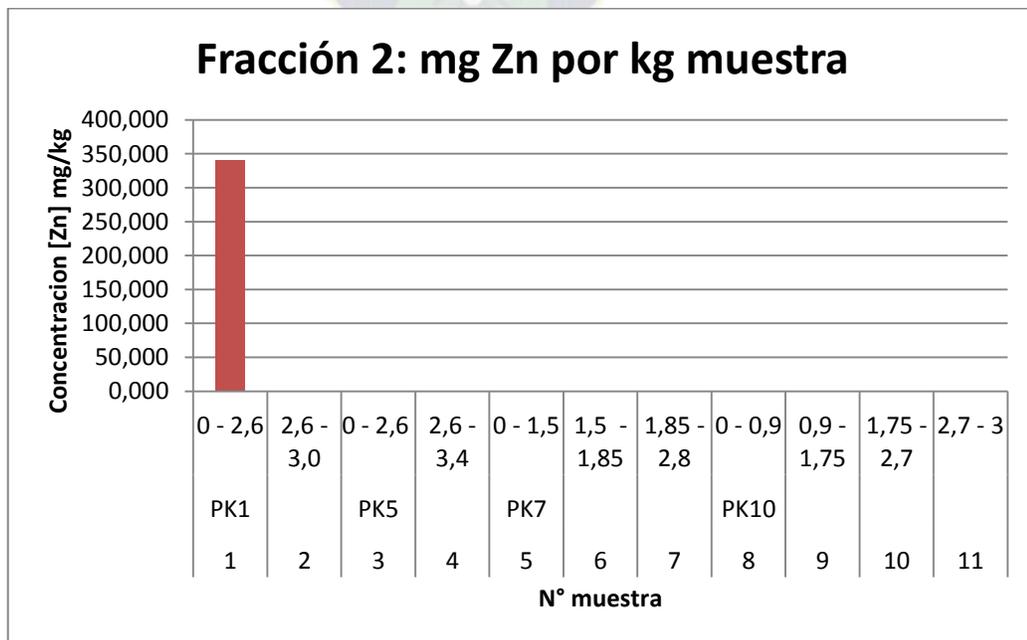


Figura 27. Concentración segunda fracción de los metales de Zinc



### c) Resultados de fase de matriz de Oxidable

Estos metales representan la fracción que se liberaría al pasar a condiciones oxidantes con agentes reducibles. Un caso típico es la deposición de los sedimentos de bajo nivel redox sobre superficies en contacto con la atmósfera. Una vez que la materia haya sido oxidada, este es extraído en solución acuosa de carácter ácido de acetato de amonio.

Los metales que probablemente estuvieron asociados a una matriz orgánica u otra matriz oxidada por el Peróxido de Hidrogeno, y asociada con la solución de acetato de amonio de As (1,8 – 10,5 mg/kg), Pb (1,7 – 46,5 mg/kg), Cu (5,5 – 89,6 mg/kg), Zn (8,2 – 133,4 mg/kg).

**Tabla 15. Concentración de la tercera fracción de los metales de As, Pb, Cu y Zn de las muestras seleccionadas**

Nº	Muestra	Profundidad	[As] mg/kg	[Pb] mg/kg	[Cu] mg/kg	[Zn] mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	2,9	<LD*	<LD*	26,3
2		2,6 - 3,0	1,8	46,5	5,5	38,1
3	PK5	0 - 2,6	4,6	<LD	14,1	133,4
4		2,6 - 3,4	2,0	25,1	8,6	20,4
5	PK7	0 - 1,5	<LD*	18,9	<LD*	20,4
6		1,5 - 1,85	10,5	<LD*	13,4	78,2
7		1,85 - 2,8	8,7	<LD*	89,6	66,0
8	PK10	0 - 0,9	6,9	3,2	<LD*	19,6
9		0,9 - 1,75	<LD*	2,3	<LD*	8,2
10		1,75 - 2,7	5,1	1,8	<LD*	8,7
11		2,7 - 3	2,5	1,7	<LD*	10,4

LD teórico en matriz líquida (As: 0,2) (Pb: 0,2) Tabla 2; <LD Valores de concentración negativo en matriz líquida

Figura 28. Concentración tercera fracción de los metales de Arsénico

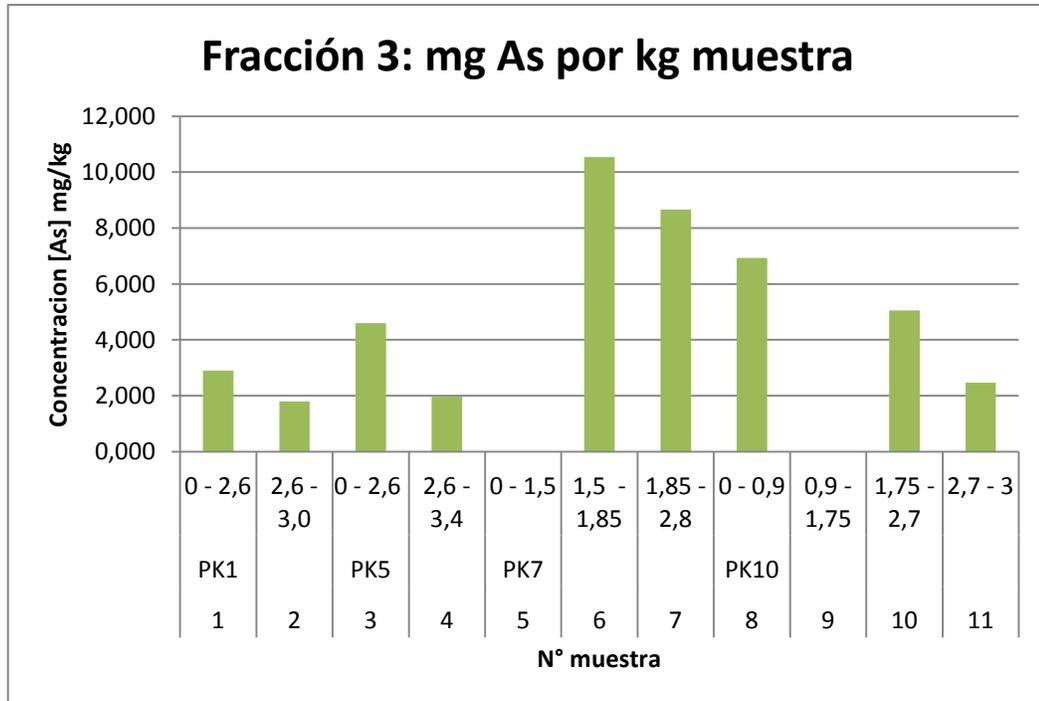


Figura 29. Concentración tercera fracción de los metales de Plomo

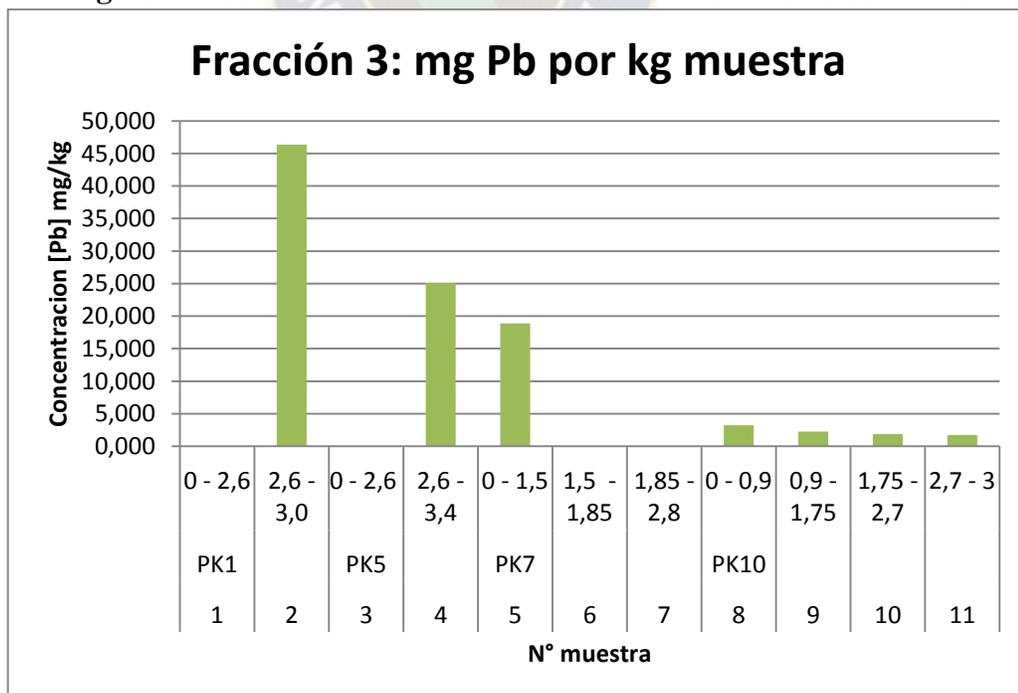


Figura 30. Concentración tercera fracción de los metales de Cobre

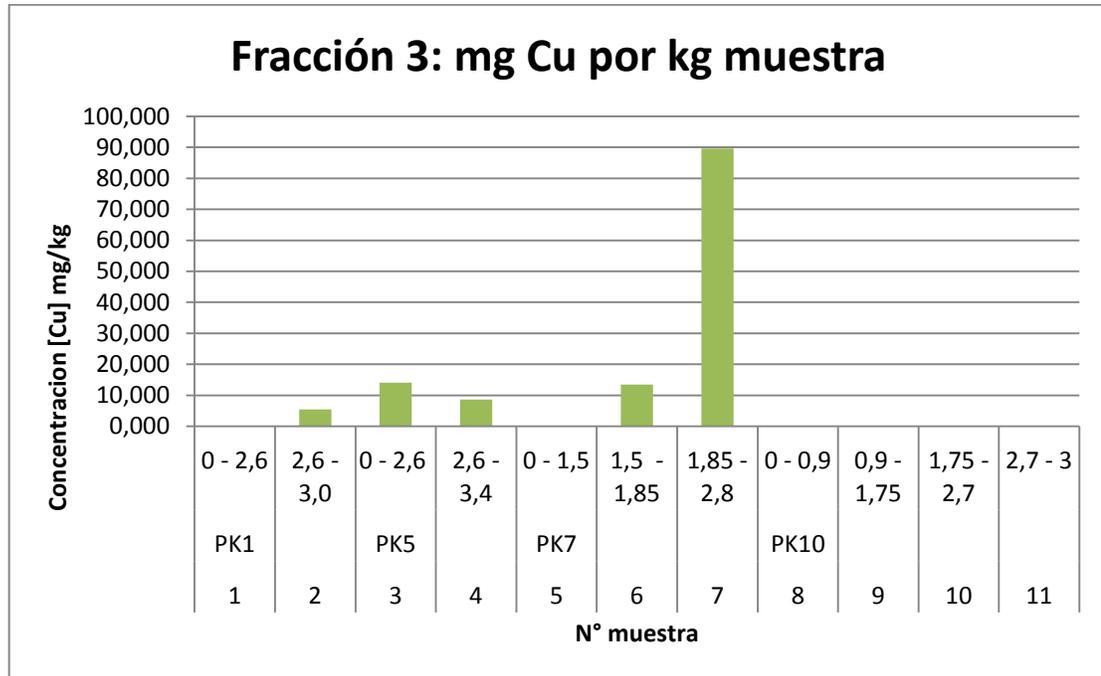
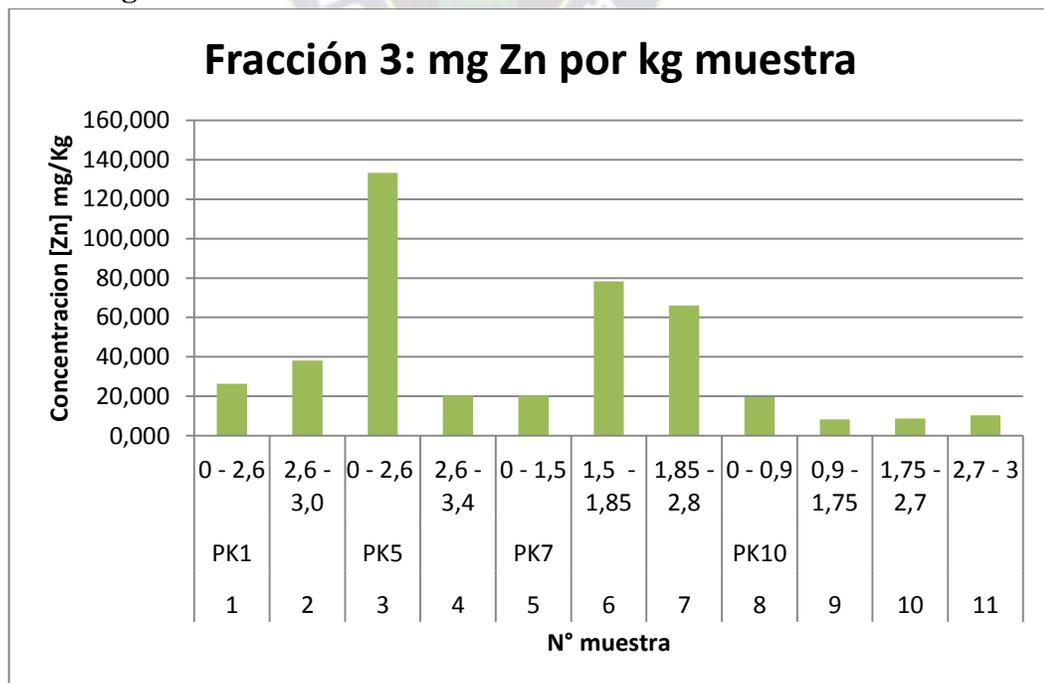


Figura 31. Concentración tercera fracción de los metales de Zinc



### 6.8.Comparación de resultados por metales

Realizando una comparación de los metales estudiados de la digestión asistida por microondas, obteniendo parámetros de concentración pseudo totales de metales estudiados, con las concentraciones de las fracciones extraídas por diferentes reactivos, a los cuales han sido sometidas las muestras seleccionadas para su análisis de la característica de los metales se obtiene las siguientes tablas (tabla 16, tabla 17, tabla 18 y tabla 19) de cada elemento por separado. El análisis de comparación de las tablas siguientes está coloreado, para identificar el valor que representan, este criterio de contaminación es clasificado por la tabla 1, presentada en este mismo trabajo.

**Tabla 16. Comparación de los datos de las fracciones de arsénico**

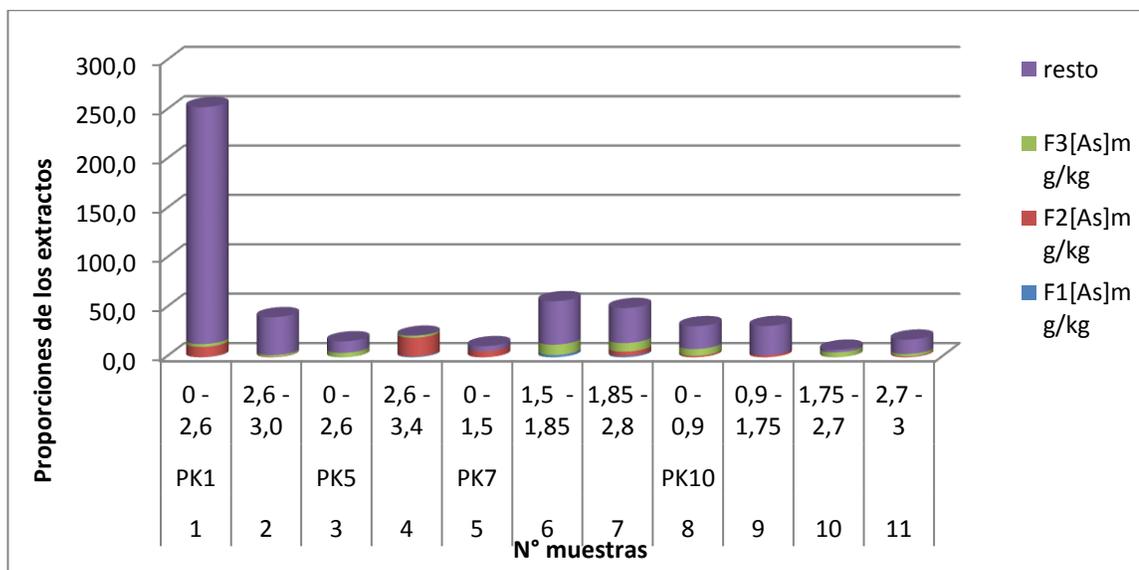
N°	Muestra	Profundidad	F1 [As] mg/kg	F2 [As] mg/kg	F3 [As] mg/kg	Σ Fraccionesmg/kg	Pseudo Totalmg/kg
1	PK1	0 - 2,6	0,2	10,4	2,9	13,5	253,3
2		2,6 - 3,0	<LD*	0,4	1,8	2,2	40,6
3	PK5	0 - 2,6	<LD*	<LD*	4,6	4,6	16,2
4		2,6 - 3,4	0,9	19,0	2,0	21,8	21,9
5	PK7	0 - 1,5	<LD*	6,3	<LD*	6,3	11,3
6		1,5 - 1,85	2,3	<LD*	10,5	12,9	56,8
7		1,85 - 2,8	1,3	4,5	8,7	14,4	49,9
8	PK10	0 - 0,9	<LD*	1,5	6,9	8,4	31,5
9		0,9 - 1,75	<LD*	2,2	<LD*	2,2	31,7
10		1,75 - 2,7	<LD*	<LD*	5,1	5,1	7,7
11		2,7 - 3	<LD*	1,0	2,5	3,4	17,9
		Altamente contaminado			Moderadamente contaminado		

LD teórico en matriz líquida (As: 0,2) Tabla 2

En los figuras 32, 33, 34 y 35 pueden observarse unas gráficas, donde puede apreciarse el grado de reactividad de las muestras seleccionadas para el análisis de extracción secuencial, de esta forma comparar el grado de impacto que se tuvo los extractos y compararlos con el extracto pseudo total de la muestra. En la descripción de los gráficos el valor que presenta el resto representado por el color morado, es la resta de las sumas de las fracciones independientemente para cada muestra, menos el valor de la extracción pseudo total que se tienen en las tablas 16, 17, 18 y 19 respectivamente.

Como puede observarse no se tiene una relación entre las muestras fraccionadas por los extractos secuenciales, en cada una de las fracciones no son iguales, y en la mayoría de los casos el valor del resto es mayor al valor de las fracciones.

**Figura 32. Fracciones extraídas de Arsénico**



Para el criterio de contaminación según el grado de concentración de Pb presentan las soluciones de extractos, la suma de las concentraciones de los extractos y el valor de comparación con la concentración pseudo total de Pb, presenta un rango de contaminación moderada para un kilogramo de muestra de 40mg por kilogramo de muestra a 60mg, y altamente contaminado debe presentar un valor por encima de los 60mg por kilogramo de muestra.

**Tabla 17. Comparación de los datos de las fracciones de plomo**

N°	Muestra	Profundidad	F1 [Pb] mg/kg	F2 [Pb] mg/kg	F3 [Pb] mg/kg	Σ Fracciones mg/kg	Pseudo Total mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	0,4	78,0	<LD*	78,4	296,4
2		2,6 - 3,0	0,5	5,5	46,3	52,4	54,1
3	PK5	0 - 2,6	<LD*	1,2	<LD*	1,2	17,0
4		2,6 - 3,4	0,8	8,4	25,1	34,3	39,1
5	PK7	0 - 1,5	0,6	11,3	18,9	30,7	32,2
6		1,5 - 1,85	1,0	3,2	<LD*	4,2	72,9
7		1,85 - 2,8	2,6	10,2	<LD*	12,8	35,7

8	PK10	0 - 0,9	0,4	10,7	3,2	14,4	14,9
9		0,9 - 1,75	0,6	11,7	2,3	14,5	82,0
10		1,75 - 2,7	0,2	2,4	1,9	4,4	5,6
11		2,7 - 3	0,2	6,3	1,7	8,2	9,5
			Altamente contaminado		Moderadamente contaminado		

\*LD teórico en matriz líquida (Pb: 0,2) Tabla 2

Figura 33. Fracciones extraídas de plomo

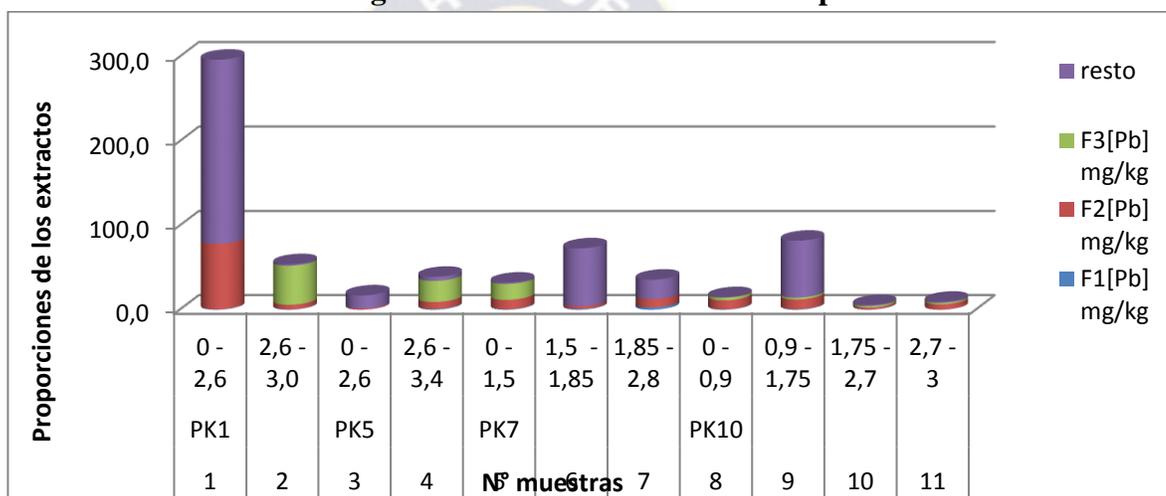


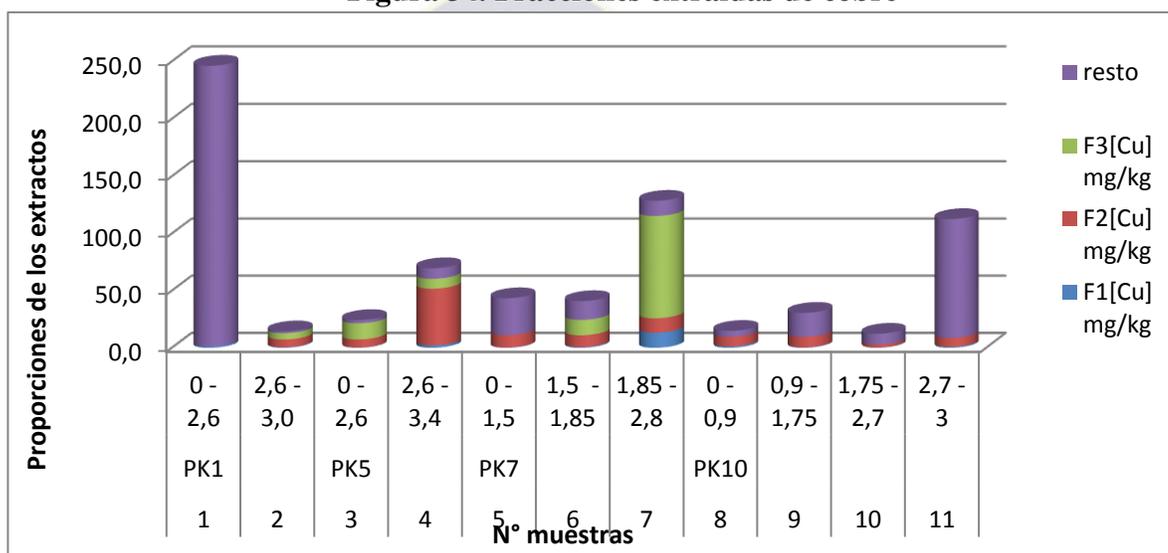
Tabla 18. Comparación de los datos de las fracciones de Cobre

Nº	Muestra	Profundidad	F1 [Cu] mg/kg	F2 [Cu] mg/kg	F3 [Cu] mg/kg	Σ Fracciones mg/kg	Pseudo Total mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	1,3	1181,6	<LD	1182,9	246,2
2		2,6 - 3,0	0,5	6,8	5,5	12,8	14,4
3	PK5	0 - 2,6	0,3	7,1	14,1	21,5	24,3
4		2,6 - 3,4	2,1	49,7	8,6	60,4	69,7
5	PK7	0 - 1,5	0,3	10,8	<LD	11,1	43,4
6		1,5 - 1,85	0,7	10,3	13,4	24,4	40,9
7		1,85 - 2,8	13,3	12,6	89,6	115,5	128,7
8	PK10	0 - 0,9	1,3	8,4	<LD	9,7	14,8
9		0,9 - 1,75	0,3	9,3	<LD	9,6	30,6
10		1,75 - 2,7	0,3	2,7	<LD	3,1	12,3
11		2,7 - 3	0,9	7,8	<LD	8,6	112,7
			Altamente contaminado		Moderadamente contaminado		

<LD Valores de concentración negativo en matriz líquida

La mayoría de los valores de la concentración de Cu en la fracción 3 están por debajo del límite de detección, En la tabla 18 el valor de concentración de Cude la fracción 2 es más grande que el valor de la concentración pseudo total, por esta razón no es tomada en cuenta para su evaluación. Los valores de Cu que se presentan para considerar un nivel de contaminación de moderado, deben estar dentro del rango de 25mg a 50mg de Cu por kilogramo de sedimento, un valor superior a este deberá ser reportado como altamente contaminado.

**Figura 34. Fracciones extraídas de cobre**



**Tabla 19. Comparación de los datos de las fracciones de zinc**

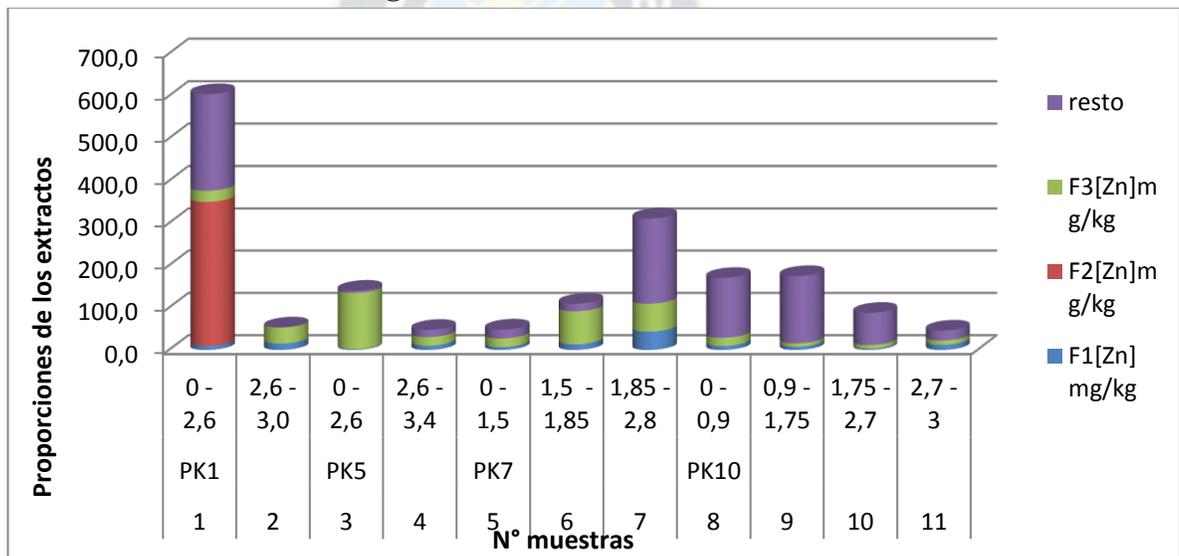
N°	Muestra	Profundidad	F1 [Zn] mg/kg	F2 [Zn] mg/kg	F3 [Zn] mg/kg	Σ Fracciones mg/kg	Pseudo Total mg/kg
1	PK1	0 - 2,6	9,8	340,7	26,3	376,8	604,2
2		2,6 - 3,0	15,2	<LD*	38,1	53,3	53,5
3	PK5	0 - 2,6	1,8	<LD*	133,4	135,2	140,3
4		2,6 - 3,4	10,3	<LD*	20,4	30,7	47,6
5	PK7	0 - 1,5	7,0	<LD*	20,4	27,3	48,5
6		1,5 - 1,85	13,4	<LD*	78,2	91,7	109,6
7		1,85 - 2,8	43,4	<LD*	66,0	109,5	311,1
8	PK10	0 - 0,9	9,6	<LD*	19,6	29,2	170,5
9		0,9 - 1,75	7,7	<LD*	8,2	15,9	175,0
10		1,75 - 2,7	3,1	<LD*	8,7	11,9	87,9
11		2,7 - 3	12,3	<LD*	10,4	22,7	46,1
			Altamente contaminado		Moderadamente contaminado		

\*<LD Valores de concentración negativo en matriz líquida

la concentración de las soluciones pseudo totales nos dan un aproximado de la cantidad de Zn presente en las muestras de sedimentos, al comparar con las soluciones de los extractos nos dan una amplia diferencia de los valores, donde la clasificación de contaminación son presentadas contaminación s en las soluciones pseudo totales.

Es importante señalar la alta contaminación por origen antropogenico de Zn en la superficie de la región de PK1, ya que no parece haber presencia de Zn presente a matrices con bajos valores de redox.

**Figura 35. Fracciones extraídas de zinc**



La comparación de las muestras mediante el porcentaje de los extractos característicos por la reactividad son comparadas con la extracción pseudo total, de esta manera se puede relacionar la cantidad de elementos relacionados mediante su reactividad. Según las tablas 16, 17, 18 y 19, podemos apreciar que las mayorías de los elementos se presentan como fases lito génicas, que son los metales ligados a los minerales, formando parte de sus estructuras cristalinas. La liberación de metales de esta fase, en un período razonable de tiempo es ciertamente improbable.

Para criterios de análisis en comparación de los parámetros de las extracciones secuenciales y los parámetros de los pseudo totales de los metales se tienen las tablas 20, 21, 22, y 23 de porcentajes. El porcentaje de resto del metal que indica el que indica cada tabla es la diferencia de las fracciones con la cantidad que representa el pseudo total.

**Tabla 20. Comparación de los porcentajes de las fracciones de arsénico en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial**

N°	Muestra	Profundidad	% As F1	% As F2	% As F3	% As Resto
1	PK1	0 - 2,6	0,1	4,1	1,1	94,7
2		2,6 - 3,0	0,0	1,1	4,4	94,5
3	PK5	0 - 2,6	0,0	0,0	28,4	71,6
4		2,6 - 3,4	4,0	86,8	9,0	0,3
5	PK7	0 - 1,5	0,0	56,1	0,0	43,9
6		1,5 - 1,85	4,1	0,0	18,6	77,3
7		1,85 - 2,8	2,6	9,0	17,4	71,1
8	PK10	0 - 0,9	0,0	4,7	22,0	73,3
9		0,9 - 1,75	0,0	7,0	0,0	93,0
10		1,75 - 2,7	0,0	0,0	65,6	34,4
11		2,7 - 3	0,0	5,4	13,8	80,8

La fracción 2 del piezómetro PK5 presenta una gran cantidad de As que puede estar relacionado con los óxidos de hierro y manganeso, esta profundidad del piezómetro presenta un pH alcalino además de una conductividad de 380 $\mu$ S/cm, una baja conductividad relativa a las muestras de la zona. La característica de este As es insoluble en agua.

**Tabla 21. Comparación de los porcentajes de las fracciones de plomo en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial**

N°	Muestra	Profundidad	% Pb F1	% Pb F2	% Pb F3	% Pb Resto
1	PK1	0 - 2,6	0,1	26,3	0,0	73,5
2		2,6 - 3,0	0,9	10,3	85,7	3,2
3	PK5	0 - 2,6	0,0	7,1	0,0	92,9
4		2,6 - 3,4	2,1	21,4	64,2	12,3
5	PK7	0 - 1,5	1,7	35,0	58,6	4,7
6		1,5 - 1,85	1,3	4,4	0,0	94,3
7		1,85 - 2,8	7,4	28,5	0,0	64,1
8	PK10	0 - 0,9	2,9	72,1	21,8	3,2
9		0,9 - 1,75	0,7	14,2	2,8	82,3
10		1,75 - 2,7	3,7	42,2	33,3	20,8
11		2,7 - 3	1,9	66,2	18,2	13,8

Según la tabla 21 de los porcentajes de Pb en las terceras fases extraídas por oxidación de peróxido de hidrogeno, en particular en las ubicaciones de los piezómetros de PK1, PK5 en profundidades de suelos de 2,6 a 3,4 y de PK7 en la parte superficial

**Tabla 22. Comparación de los porcentajes de las fracciones de cobre en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial**

N°	Muestra	Profundidad	% Cu F1	% Cu F2	% Cu F3	% Cu Resto
1	PK1	0 - 2,6	0,5	0,0	0,0	99,5
2		2,6 - 3,0	3,6	47,1	38,2	11,1
3	PK5	0 - 2,6	1,1	29,2	58,1	11,6
4		2,6 - 3,4	3,0	71,3	12,4	13,3
5	PK7	0 - 1,5	0,7	24,8	0,0	74,5
6		1,5 - 1,85	1,7	25,2	32,9	40,2
7		1,85 - 2,8	10,3	9,8	69,6	10,3
8	PK10	0 - 0,9	8,5	57,0	0,0	34,5
9		0,9 - 1,75	1,1	30,3	0,0	68,5
10		1,75 - 2,7	2,7	22,2	0,0	75,1
11		2,7 - 3	0,8	6,9	0,0	92,3

**Tabla 23. Comparación de los porcentajes de las fracciones de zinc en las muestras de sedimentos seleccionados para extracción secuencial**

N°	Muestra	Profundidad	% Zn F1	% Zn F2	% Zn F3	% Zn Resto
1	PK1	0 - 2,6	1,6	56,4	4,4	37,6
2		2,6 - 3,0	28,5	0,0	71,2	0,3
3	PK5	0 - 2,6	1,3	0,0	95,1	3,6
4		2,6 - 3,4	21,7	0,0	42,8	35,5
5	PK7	0 - 1,5	14,4	0,0	42,0	43,6
6		1,5 - 1,85	12,3	0,0	71,4	16,3
7		1,85 - 2,8	14,0	0,0	21,2	64,8
8	PK10	0 - 0,9	5,6	0,0	11,5	82,9
9		0,9 - 1,75	4,4	0,0	4,7	90,9
10		1,75 - 2,7	3,6	0,0	9,9	86,5
11		2,7 - 3	26,7	0,0	22,6	50,7

## 7. CONCLUSIÓN

Los criterios de contaminación en cuanto a los resultados de las concentraciones de los metales de Pb, As, Cu y Zn de las diferentes extracciones (extracciones pseudo totales, y extracciones secuenciales) de las muestras de sedimentos de los piezómetros ubicados en la cuenca Katari Bajo utilizando el análisis por el equipo de Fluorescencia de Rayos X, están clasificados en moderadamente contaminado y altamente contaminado de la tabla 1 detallada en la parte del marco teórico del presente trabajo.

Las concentración de metales traza pseudo totales (Pb, As, Cu y Zn) varían según la ubicación y la profundidad de los piezómetros (Tabla 12). La concentración de los metales traza de Pb, As, Cu y Zn (tabla 12) indica que la mayoría de las muestras con relación a As se encuentran entre contaminación moderada y contaminación alta en base al criterio de la tabla 1. Además de la ubicación del piezómetro PK1 y PK6 presenta concentraciones mayores en los cuatro metales traza analizados (figura 19), la mayoría de las concentraciones altas están en las capas superficial (0 a 2,6m), tomando en cuenta que la mayoría tiene un porcentaje de materia orgánica de 0,05 a 0,75, (relativamente baja), de podría deberse a alguna mineralización de los rocas y formación del suelo en donde el carbono orgánico es oxidado hasta CO<sub>2</sub>.

Según la figura 19 y la tabla 12, puede considerarse al Zn mayoritario en el área de estudio con un 80% de los piezómetros. El segundo metal puede considerarse como el Pb es mayoritario en 70% de los piezómetros, dejando al As como un minoritario en relación a Pb, Cu, y Zn dentro de los piezómetros.

En las muestras de los rangos de profundidad en los piezómetros PK6 y PK7 presenta una concentración elevada de As y Pb presentado una matriz completamente diferente en color de muestra, pH, CE y contenido de materia orgánica. Los piezómetros que presentan altas concentraciones de Cu y Zn consideradas entre contaminación moderada y contaminación alta las ubicaciones de los piezómetros PK7 y PK10. En términos de la concentración de Pb (tabla 10) se observa punto alto por contaminación de Pb, que se encuentran en los puntos lejanos al río Katari en los puntos (PK1, PK2, PK6, y PK10), estos piezómetros presentan una altas concentraciones en las muestras superficiales en relación a sus sedimentos. Por otro lado, se

podría indicar que el piezómetro PK7 estaría sometido a una contaminación que es considerado como piezómetro PK7 cercano al río Katari.

La zona de estudio tiene rendimientos que son relativamente bajos de la comparación entre las soluciones extraídas y las soluciones de los extractos pseudo totales, podemos interpretar como una baja reactividad por parte de las muestras de los sedimentos con los reactivos requeridos en el método de extracción secuencial BCR.

En la primera fase del extracto en ácido acético presenta bajos niveles en cada uno de los metales que están asociados a una matriz de carbonatos y cationes intercambiables de los metales de As, Pb, Cu y Zn para las muestras de piezómetros seleccionadas para realizar la extracción secuencial, según las tablas 20, 21, 22 y 23 se tienen una baja reactividad de los metales analizados, la reactividad de cada metal se puede comprobar al relacionar el valor del metal con su valor pseudo total. Según la tabla 21, la reactividad de la matriz de As de la muestra de sedimento esta entre 0 a 4,1%. La reactividad de la matriz de la muestra de sedimento para la extracción de Pb esta entre 0 a 7,4%. Para Cu esta desde 0,5 a 10,3% y la reactividad de la matriz de carbonatos relacionados con Zn esta entre 1,3 a 28%.

En la segunda fase para los óxidos de hierro y manganeso que pueden estar relacionado con As presenta (tabla 20) una gran reactividad que varían entre 0,0 a 86%. Según la tabla 21 para el Pb asociado a óxidos de hierro y manganeso esta entre el 4,4% hasta una reactividad de 72,1%. El metal traza Cu presenta valores relativamente más altos en comparación a las primeras fracciones (tabla 22) se puede observar la reactividad, con excepción de la muestra superficial PK1, presenta valores de 6,9% a 71,3%. En el caso del Zn no se mostró reactividad altas con excepción de la muestra superficial de la ubicación de PK1.

La tercera fase de las extracciones para los metales de As, Pb, Cu y Zn en las muestras de sedimentos seleccionadas para la extracción secuencial, pueden presentar compuestos organometalicos naturales o sintetizados, ya que la el peróxido de hidrogeno tiene la función de oxidar la materia orgánica y el ácido nítrico de estabilizar el metal que se encuentra en esta fracción de la muestra, la reactividad (tablas 20, 21, 22 y 23). Obteniendo una extracción de As varía de 0,0 a 65,6%. Para el Pb se tiene una relación de la matriz asociada a este metal de 0 a 85%, teniendo en cuenta que la mitad de las

muestras presentan una reactividad entre 0 a 2,8% y la otra mitad de 18,2% a 85%. El caso del Cu es similar al anterior metal donde seis muestras indican que no hay relación del metal con la matriz y cinco muestra tienen una reactividad de 12,4 a 69,6%. El Zn tiene presenta relación en todas las muestras seleccionadas con un valor entre 4,4 a 95%, la materia orgánica en el piezómetro de PK10 es relativamente baja puede presentar un bajo contenido de compuestos orgánicos unidos a Zn, en cambio en los puntos cercanos al rio de PK5 y PK7 presentan alto contenido de Zn pese a que difieren en la caracterización de parámetros físicos y químicos. Estos metales extraídos por el proceso secuencial pueden pasar a la cadena trófica para llegar a afectar al ser humano como receptor final, produciendo una biomagnificación.



## 8. BIBLIOGRAFIA

### BIBLIOGRAFIA (Libros y Artículos)

- <1>. Anton Paar. (2016). Anton Paar Wiki. Recuperado el 24 de noviembre de 2016, de Anton Paar Wiki: <http://wiki.anton-paar.com/microwave-assisted-synthesis/>
- <2>. Anton paar. (7 de noviembre de 2016). multiawve 3000. Recuperado el 15 de noviembre de 2016, de multiawve 3000: <http://www.analitica.cl/PDF/CATALOGOS/Catalogos%20AP/mw3000.pdf>
- <3>. BID. (22 de Mayo de 2016). Programa de Saneamiento del Lago Titicaca (Cuenca Katari, Bahía de Cohana). Recuperado el 15 de Octubre de 2016, de Programa de Saneamiento del Lago Titicaca (Cuenca Katari, Bahía de Cohana): [http://www.mmaya.gob.bo/uploads/AAS\\_Programa\\_de\\_Saneamiento\\_Lago\\_Titicaca\\_-\\_Mayo\\_24\\_2016\\_limpio.pdf](http://www.mmaya.gob.bo/uploads/AAS_Programa_de_Saneamiento_Lago_Titicaca_-_Mayo_24_2016_limpio.pdf)
- <4>. Cáceres, L. F. (3 de Abril de 2015). Determinación de Materia Orgánica en Suelos y Sedimentos. Recuperado el 12 de octubre de 2016, de Determinación de Materia Orgánica en Suelos y Sedimentos: [http://s026fd7cb24a9b50e.jimcontent.com/download/version/1402773415/module/7294802868/name/POE\\_Materia\\_Org%C3%A1nica.pdf](http://s026fd7cb24a9b50e.jimcontent.com/download/version/1402773415/module/7294802868/name/POE_Materia_Org%C3%A1nica.pdf).
- <5>. Castellan, G. W. (1987). Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X. En G. W. Castellan, FISICOQUIMICA . Naucalpan de Juarez: Addison Wesley Longman .
- <6>. CGE, MMAY, MMM . (2014). INFORME DE AUDITORÍA SOBRE EL DESEMPEÑO AMBIENTAL RESPECTO DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN LA CUENCA DEL RÍO KATARI Y LA. La Paz - Bolivia.
- <7>. Convenios ALA, Peru - Bolivia. (1993). PLAN DIRECTOR GLOBAL BINACIONAL DE PROTECCION -PREVENCION DE INUNDACIONES Y APROVECHAMIENTO DE LOS RECURSOS DEL LAGO TITICACA, RIO DESAGUADERO, LAGO POOPO Y LAGO SALAR DE COIPASA.
- <8>. ERBOL . (27 de mayo de 2015). Planta de Puchukollo es incapaz de tratar residuos del 41% de los alteños. Planta de Puchukollo es incapaz de tratar residuos del 41% de los alteños.
- <9>. FAO. (22 de mayo de 2016). Deposito de documentos de la FAO. Recuperado el 22 de noviembre de 2016, de Minerales: <http://www.fao.org/docrep/006/W0073S/w0073s0e.htm>

- <10>. FAO. (12 de Noviembre de 2016). FAO CORPORATE DOCUMENT REPOSITORY. Recuperado el 22 de noviembre de 2016, de FAO CORPORATE DOCUMENT REPOSITORY: <http://www.fao.org/docrep/004/y2809e/y2809e0m.htm>
- <11>. GARCÍA, I. A. (2015). MANUAL DE PRACTICAS DE LA MATERIA DE. Chiapas: Gobierno de Chiapas.
- <12>. Grupo de estudio OMS. (1979). Limites de exposición profesional a los metales pesados que se recomiendan por razones de salud. Ginebra: Publicaciones OMS.
- <13>. IAEA Laboratories Seibersdorf. (2007). USER'S MANUAL AND GUIDE TO X RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE. En Q. X. SYSTEM, IAEA Laboratories Seibersdorf. Austria.
- <14>. IBTEN. (2 de mayo de 2016). IBTEN - INSTITUCION. Recuperado el 24 de Noviembre de 2016, de IBTEN - INSTITUCION: <http://www.ibten.gob.bo/portal/index.php?opt=front&mod=contenido&id=69&pid=68>
- <15>. Jarup, L. (14 de mayo de 2016). British Medicinal Bulletin. Recuperado el 25 de noviembre de 2016, de Hazards of haevy metals contamination: <http://bmb.oxfordjournals.org/content/68/1/167.short>
- <16>. Limandri, S. P. (2011). Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopía de rayos x aplicación a la cuantificación sin estándares. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA: FaMAF-UNC.
- <17>. R. Larios, R. F. (2011). Movilidad y Disponibilidad de Arsenico em sedimentos mediante la aplicación del metodo de Extracciones Secuenciales BCR. España: ciemat.
- <18>. Rayment, G. E. (2011). Electrical conductivity, related attributes and redox potential. En G. E. Lyons, Soil Chemical Methods – Australasia, Collingwood: CSIRO PUBLISHING .
- <19>. Raymond A. Wuana, F. E. (2 de julio de 2016). International Scholarly Research Notices. Recuperado el 25 de noviembre de 2016, de International Scholarly Research Notices: [http://web.archive.org/web/\\*/https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/](http://web.archive.org/web/*/https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/)
- <20>. Serife Tokslioglu, S. K. (1999). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorpton spectrofotometry a four stage sequential extraction procedure. ELSEVIER Analytic chimica acta, 33 - 39.
- <21>. Trejos, P. S. (2011). Digestión en horno de microondas. Tecnología en Marcha, 96 - 100.

- <22>. WHO. (15 de Noviembre de 2016). Centro de Medios. Recuperado el 22 de Noviembre de 2016, de Envenamiento por plomo y salud: <http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>
- <23>. WHO. (17 de octubre de 2016). Health topics. Recuperado el 12 de noviembre de 2016, de Health topics: <http://www.who.int/topics/arsenic/en/>

#### **OTRAS FUENTES BIBLIOGRAFICAS (Informes, Documentos sitios web, Guías)**

- <1>. Anton Paar. (2016). Anton Paar Wiki. Recuperado el 24 de noviembre de 2016, de Anton Paar Wiki: <http://wiki.anton-paar.com/microwave-assisted-synthesis/>
- <2>. Anton Paar. (7 de noviembre de 2016). multiwave 3000. Recuperado el 15 de noviembre de 2016, de multiwave 3000: <http://www.analitica.cl/PDF/CATALOGOS/Catalogos%20AP/mw3000.pdf>
- <3>. BID. (22 de Mayo de 2016). Programa de Saneamiento del Lago Titicaca (Cuenca Katari, Bahía de Cohana). Recuperado el 15 de Octubre de 2016, de Programa de Saneamiento del Lago Titicaca (Cuenca Katari, Bahía de Cohana): [http://www.mmaya.gob.bo/uploads/AAS\\_Programa\\_de\\_Saneamiento\\_Lago\\_Titicaca\\_-\\_Mayo\\_24\\_2016\\_limpio.pdf](http://www.mmaya.gob.bo/uploads/AAS_Programa_de_Saneamiento_Lago_Titicaca_-_Mayo_24_2016_limpio.pdf)
- <4>. Cáceres, L. F. (3 de Abril de 2015). Determinación de Materia Orgánica en Suelos y Sedimentos. Recuperado el 12 de octubre de 2016, de Determinación de Materia Orgánica en Suelos y Sedimentos: [http://s026fd7cb24a9b50e.jimcontent.com/download/version/1402773415/module/7294802868/name/POE\\_Materia\\_Org%C3%A1nica.pdf](http://s026fd7cb24a9b50e.jimcontent.com/download/version/1402773415/module/7294802868/name/POE_Materia_Org%C3%A1nica.pdf)
- <5>. Castellán, G. W. (1987). Espectroscopia de Fluorescencia de Rayos X. En G. W. Castellán, FISICOQUIMICA. Naucalpan de Juárez: Addison Wesley Longman.
- <6>. CGE, MMAY, MMM. (2014). INFORME DE AUDITORÍA SOBRE EL DESEMPEÑO AMBIENTAL RESPECTO DE LA CONTAMINACIÓN HÍDRICA EN LA CUENCA DEL RÍO KATARI Y LA. La Paz - Bolivia.
- <7>. Convenios ALA, Perú - Bolivia. (1993). PLAN DIRECTOR GLOBAL BINACIONAL DE PROTECCION -PREVENCION DE INUNDACIONES Y APROVECHAMIENTO DE LOS RECURSOS DEL LAGO TITICACA, RIO DESAGUADERO, LAGO POOPO Y LAGO SALAR DE COIPASA.
- <8>. ERBOL. (27 de mayo de 2015). Planta de Puchukollo es incapaz de tratar residuos del 41% de los alteños. Planta de Puchukollo es incapaz de tratar residuos del 41% de los alteños.
- <9>. FAO. (22 de mayo de 2016). Deposito de documentos de la FAO. Recuperado el 22 de noviembre de 2016, de Minerales: <http://www.fao.org/docrep/006/W0073S/w0073s0e.htm>
- <10>. FAO. (12 de Noviembre de 2016). FAO CORPORATE DOCUMENT REPOSITORY. Recuperado el 22 de noviembre de 2016, de FAO CORPORATE DOCUMENT REPOSITORY: <http://www.fao.org/docrep/004/y2809e/y2809e0m.htm>

- <11>. GARCÍA, I. A. (2015). MANUAL DE PRACTICAS DE LA MATERIA DE. Chiapas: Gobierno de Chiapas.
- <12>. Grupo de estudio OMS. (1979). Limites de exposición profesional a los metales pesados que se recomiendan por razones de salud. Ginebra: Publicaciones OMS.
- <13>. IAEA Laboratories Seibersdorf. (2007). USER'S MANUAL AND GUIDE TO X RAY FLUORESCENCE TECHNIQUE. En Q. X. SYSTEM, IAEA Laboratories Seibersdorf. Austria.
- <14>. IBTEN. (2 de mayo de 2016). IBTEN - INSTITUCION. Recuperado el 24 de Noviembre de 2016, de IBTEN - INSTITUCION:  
<http://www.ibten.gob.bo/portal/index.php?opt=front&mod=contenido&id=69&pid=68>
- <15>. Jarup, L. (14 de mayo de 2016). British Medicinal Bulletin. Recuperado el 25 de noviembre de 2016, de Hazards of heavy metals contamination:  
<http://bmb.oxfordjournals.org/content/68/1/167.short>
- <16>. Limandri, S. P. (2011). Estudio de parámetros atómicos y moleculares en espectroscopia de rayos x aplicación a la cuantificación sin estándares. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA. UNIVERSIDAD NACIONAL DE CÓRDOBA: FaMAF-UNC.
- <17>. R. Larios, R. F. (2011). Movilidad y Disponibilidad de Arsénico en sedimentos mediante la aplicación del método de Extracciones Secuenciales BCR. España: ciemat.
- <18>. Rayment, G. E. (2011). Electrical conductivity, related attributes and redox potential. En G. E. Lyons, Soil Chemical Methods - Australasia. Collingwood: CSIRO PUBLISHING.
- <19>. Raymond A. Wuana, F. E. (2 de julio de 2016). International Scholarly Research Notices. Recuperado el 25 de noviembre de 2016, de International Scholarly Research Notices:  
[http://web.archive.org/web/\\*/https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/](http://web.archive.org/web/*/https://www.hindawi.com/journals/isrn/2011/402647/)
- <20>. Serife Tokslioglu, S. K. (1999). Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorptionspectrophotometry a four stage sequential extraction procedure. ELSEVIER Analytic chimica acta, 33 - 39.
- <21>. Trejos, P. S. (2011). Digestión en horno de microondas. Tecnología en Marcha, 96 - 100.
- <22>. WHO. (15 de Noviembre de 2016). Centro de Medios. Recuperado el 22 de Noviembre de 2016, de Envenenamiento por plomo y salud:  
<http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs379/en/>
- <23>. WHO. (17 de octubre de 2016). Health topics. Recuperado el 12 de noviembre de 2016, de Health topics: <http://www.who.int/topics/arsenic/en/>

## ANEXOS

### RECOMENDACIONES

- i. Respetar los protocolos de conservaciones de muestras de suelos, y su manipulación, para evitar la contaminación de la muestra.
- ii. Antes del uso de cualquier equipo, se debe verificar en el manual del usuario, para un manejo del equipo adecuado, y tener en cuenta los alcances y las limitaciones que presentan los equipos y sus accesorios. La recomendación esta en la manipulación de reactivos con los equipos, y el tipo de muestras que se desean tratar o analizar y la relación del estudio del analito con el método utilizado en el equipo de laboratorio.
- iii. Las digestiones cerradas mediante el uso de un horno de microondas, con presión y potencias controladas, pueden presentar una gran complicación con muestras secas de sedimentos, por tal motivo se debe verificar lo siguiente:
  - Observar la presencia de pequeñas burbujas (generalmente se dan en muestras de sedimentos con contenido de materia orgánica), producidas por la adición de la mezcla de ácidos nítrico y clorhídrico (1:3) a la muestra. Si este fenómeno ocurre, se debe agitar ocasionalmente la solución por una hora, y dejar reposar por 24 horas. Se debe realizar esa operación hasta la que desaparezca este fenómeno. Esto evita utilizar otros reactivos.
  - Verificar que el buen estado de las tapas de los vasos de digestión. Se debe verificar el cerrado hermético de las tapas, esto se puede verificar una vez que el se haya acondicionado la tapa el destapado, antes de iniciar la digestión, debe sonar como el destapado de un corcho.
  - Los gases producidos por la digestión son demasiado fuertes, se debe trabajar en la campana de extracción gases y con un barbijo.
  - Para iniciar la digestión en el horno de microondas con la presión requerida, se recomienda verificar antes de acomodar los recipientes al tambor del horno, si la tapa no se levante del vaso de digestión por los gases internos de la muestra.
  - Optimizar el tratamiento de los materiales para el análisis de los metales.

- iv. En la extracción secuencial, la manipulación de las muestras y de los reactivos es importante, al tratarse de extraer elementos a nivel traza, por tal motivo se recomienda:
- Preparar los reactivos requeridos antes de la extracción
  - Optimizar el uso un rota evaporador para la eliminación de los reactivos y el secado de las muestras.
  - Tener mucho cuidado con el trasvasado de los residuos sólidos en los pasos de la extracción secuencial.
  - Optimizar el tratamiento de los materiales para el análisis de los metales.
- v. En el análisis de Fluorescencia de Rayos x, se debe tener mucha atención en la manipulación de los reflectores de cuarzo como porta muestras, ya que este debe cumplir una limpieza implacable, por tal motivo es recomendable realizar un espectro de Fluorescencia de Rayos X del reflector, sin adicionar la muestra.
- vi. La mayoría de los resultados no muestran una relación constante o uniforme del área de estudio, por esta razón se recomienda realizar otros tipos de análisis, ya que el método de Fluorescencia de rayos X es muy sensible con la identificación de diferentes elementos.

## GLOSARIO

- **ANALITO:** Es un componente (elemento, compuesto o ion) de interés analítico de una muestra. Es una especie química cuya presencia o contenido se desea conocer, identificable y cuantificable, mediante un proceso de medición química. En metrología química constituye un tipo particular de mensurando.
- **ANÓXICOS** Pobre en oxígeno libre; sin oxígeno libre.
- **CONFLUENCIA:** Unión o concurrencia de dos o más elementos; Lugar donde confluyen o se juntan los caminos, los ríos, etc.:
- **EDAFOLOGÍA:** Ciencia que trata de la naturaleza y condiciones del suelo, en su relación con las plantas.
- **EUTROFIZACIÓN:** Acumulación de residuos orgánicos en el litoral marino o en un lago, laguna, embalse, etc., que causa la proliferación de ciertas algas.
- **FLUORESCENCIA:** Luminiscencia que desaparece al cesar la causa que la produce.
- **IRRADIACIÓN:** Emisión de radiaciones luminosas, térmicas, magnéticas o de otro tipo.
- **LITOLOGIA:** Parte de la geología que estudia las rocas
- **PSEUDO:** Que es supuesto o falso.
- **REFLECTOR:** Dicho de un cuerpo: Que refleja. || 2. m. Aparato que lanza la luz de un foco en determinada dirección. || 3. Ópt. Aparato de superficie bruñida para reflejar los rayos luminosos.
- **SUELO:** Superficie de la Tierra. || 2. Agr. Conjunto de materias orgánicas e inorgánicas de la superficie terrestre, capaz de sostener vida vegetal.
- **SEDIMENTO.** (Del lat. sedimentan). m. Materia que, habiendo estado suspensa en un líquido, se posa en el fondo por su mayor gravedad.