

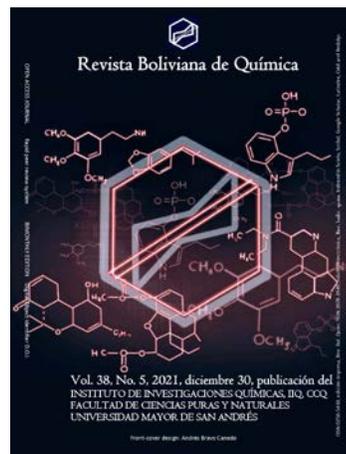


OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN SISTEMA DE MICROONDAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CONCENTRACIONES PSEUDO-TOTALES DE Fe, Mn Y Zn EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA KATARI BAJO, LA PAZ, BOLIVIA

Received 08 05 2021
Accepted 12 18 2021
Published 12 30 2021

Vol. 38, No.5, pp. 194-208, Nov./Dec.2021
Revista Boliviana de Química

38(5), 194-208, Nov./Dec. 2021
Bolivian Journal of Chemistry
DOI: 10.34098/2078-3949.38.5.2



Full original article

Peer-reviewed

Delia M. Cori Condori, María I. Chambi Tapia, Leonardo Gúzman Alegria, Jorge Quintanilla Aguirre, Oswaldo E. Ramos Ramos*

Chemical Sciences Department, Instituto de Investigaciones Químicas IIQ, School of Pure and Natural Sciences FCPN, Universidad Mayor de San Andrés UMSA, P.O. Box 303, Calle Andrés Bello s/n Edificio IIQ, Campus Cota Cota, Phone +59122795878, La Paz, Bolivia, <http://cienciasquimicas.umsa.bo/>

Keywords: Trace Elements, Microwave System, Acid digestion, Sediments

Palabras clave: Elementos Traza, Microondas, Digestión ácida, Sedimentos

ABSTRACT

The sediments are considered reservoirs of trace elements where these are transported by river water and deposited in the lower part of the basin. The work presents the optimization of an acid digestion method in a microwave system to determine trace elements like Fe, Mn and Zn in sediments at three depths, PK9-1 (0-0.5 m), PK9-2 (0.5-2 m) and PK9-3 (2-2.7 m) in a randomly selected piezometer from a total of 17 piezometers. In addition, certified reference materials as the MRC MESS-3 for sediments and the MRC C17-2 for soils have been used for a quality control of the acid digestion method. For the quantification, the Flame Atomic Absorption Spectrometry (FAAS) technique has been used and for the statistical interpretation of the data, a 2x2 factorial design (ANOVA) was applied. The extraction procedures involve volume variations of 3:3 and 3:1 mL of HNO₃:HCl, a power of 300/600 W and 100/300/700 W and with/without the use of H₂O₂. The result of the MRC MESS-3 shows that varying the extraction conditions does not considerably affect the concentrations of Fe, Mn and Zn, where the most optimal procedure is 3 hours, without H₂O₂ and with 3:1 mL HNO₃/HCl with a minimum significant difference between the experimental and the reference values. The results using the MRC C17-2 show errors that exceed 10% where there are significant differences between the experimental and reference value for Zn and Mn. On the other hand, PK9-1 (0-0.5) m and PK9-3 (0.5-2) m show P > 0.05 for Fe, indicating a significant difference in the average concentrations, and P < 0.05 for Zn/Mn indicating that there are no significant differences in the average concentrations when varying the volume and power conditions. Likewise, PK9-2 (0.5-2) m shows P > 0.05 for Zn/Fe, indicating a significant difference in the



average concentrations when varying the conditions of volume, power and with/without the use of H₂O₂. For Mg, a $P < 0.05$ indicates that there is no significant difference in the average concentrations. Therefore, varying amounts of volume, power and H₂O₂ do not considerably alter the trace elements concentrations and therefore the trace elements concentrations vary with depth according to the lithological characteristics of the sediments.

*Correspondent autor: oramos@fcpn.edu.bo

RESUMEN

Los sedimentos son considerados reservorios de elementos traza donde, son transportados por agua de ríos y depositados en la parte de baja de las cuencas. El trabajo presenta la optimización del un método de digestión ácida en un sistema de microondas para determinar elementos traza de Fe, Mn y Zn en sedimentos a profundidades de PK9-1 (0-0,5) m, PK9-2 (0,5-2) m y PK9-3 (2-2,7) m en un piezómetro seleccionado al azar de un total de 17 piezómetros. Además, se han utilizado los materiales de referencia certificado MRC MESS-3 de sedimentos y MRC C17-2 de suelos para un control de calidad del método de digestión ácida. Para la cuantificación se ha empleado la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica a la flama (FAAS) y para la interpretación estadística de los datos se aplicó un diseño factorial 2x2 (ANOVA). Los procedimientos de extracción involucran variaciones de volumen 3:3 y 3:1 mL de HNO₃: HCl, potencia 300/600 W y 100/300/700 W y con o sin la adición de H₂O₂. Los resultados del MRC MESS-3 muestran que al variar las condiciones de extracción, éstas no afectan considerablemente las concentraciones de Fe, Mn y Zn. Se encontró que el procedimiento óptimo es 3 horas, sin H₂O₂ y con 3:1 mL HNO₃/HCl con una diferencia significativa mínima entre el valor experimental y el valor de referencia. Para un MRC C17-2 se tienen errores que superan el 10% donde existen diferencias significativas entre el valor experimental y el valor de referencia para Zn y Mn. Por otro lado, el PK9-1 (0-0,5) m y PK9-3 (0,5-2) m muestran una $P > 0,05$ para Fe indicando diferencia significativa en las concentraciones promedio, y una $P < 0,05$ para Zn/Mn indicando que no existe diferencias significativas en las concentraciones promedio al variar las condiciones de volumen y potencia. Así también PK9-2 (0,5-2) m muestra $P > 0,05$ para Zn/Fe indicando una diferencia significativa en las concentraciones promedio al variar las condiciones de volumen, potencia y con o sin la adición de H₂O₂. Para Mn, la $P < 0,05$ indicando que no existe diferencia significativa en las concentraciones promedio. Por tanto, al variar cantidades de volumen, potencia y H₂O₂ no alteran considerablemente las concentraciones de los elementos traza y por ende las concentraciones de elementos traza varían con la profundidad de acuerdo a las características litológicas de los sedimentos.

INTRODUCCIÓN

Los sedimentos son una parte importante para el estudio de contaminación, más si es para el estudio de elementos traza, ya que es un medio de transporte en forma sólida que los libera a cuerpos de agua [1]. La movilización de los elementos traza están controlados fundamentalmente por condiciones de oxidación/reducción y pH. En los últimos años, varios estudios en sedimentos fueron realizados en Bolivia, entre ellos, la especiación de elementos traza a través de un método que caracteriza tres fracciones: 1) metales traza en forma disponible, 2) metales como reserva del sedimento, y 3) el contenido pseudo-total en elementos traza [2]. Otro estudio presenta la evaluación de un procedimiento de digestión de elementos traza realizado mediante la utilización de tres métodos de digestión: extracción por reflujo, calcinación en mufla y digestión ácida en horno de microondas [3]. También se realizó la evaluación de tres métodos de digestión ácida. Dos de estos métodos aplicables a sedimento, suelos y lodos y el tercer método aplicable para suelo [4]. Ormachea et al. presentaron un estudio de sedimentos explicando la geo-génesis de los elementos traza y el As en sedimentos y aguas subterráneas [5]. En otro estudio se realizó el análisis de elementos traza en sedimentos de la Cuenca Katari Bajo de pozos de monitoreo utilizando el método de digestión ácida para determinar las concentraciones mediante la técnica de Fluorescencia de Rayos X por reflexión total [6]. Todos estos estudios usaron diferentes configuraciones y técnicas analíticas para la determinación de elementos traza pseudo-totales.

De acuerdo a estos antecedentes, se considera oportuno generar una metodología óptima para la cuantificación de los elementos traza (ET) que presente ventajas significativas. Por ejemplo, que sea aplicable a una diversidad de ET, y que el proceso de digestión por microondas disminuya los tiempos del ataque del ácido [11]. Debido a que la digestión por microondas se realiza en un sistema cerrado, ésta provoca un aumento en temperatura y presión de los recipientes. De esta forma, la energía entregada a la muestra y la agresividad del proceso es mayor [11], facilitando así, su destrucción pseudo-total. Por otro lado, las características litológicas y características fisicoquímicas como la



materia orgánica (MO) formada a través de complejos, la salinidad (CE) sedimentada con sales de carbonatos, y pH determinarían las condiciones en las que los ET se encuentran en los sedimentos.

Por tanto, el presente trabajo presenta un análisis de la optimización del método de digestión ácida en un sistema cerrado de microondas para la determinación de concentraciones de elementos traza pseudo-total de Fe, Mn y Zn en sedimentos a tres diferentes profundidades de un piezómetro PK-9 ubicado en la parte baja de la Cuenca Katari Bajo del Altiplano Boliviano [7]. El seguimiento para el análisis se realizará empleando dos materiales de referencias certificados: el MESS-3 (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) material específico para sedimentos y el C17-2 (Certificate of Analysis Metals in Soil) específico para suelos.

EXPERIMENTAL

Área de estudio

Las muestras de sedimentos fueron obtenidas por el proyecto de Polución y Biorremediación Acuática UMSA-ASDI (2015) de la Cuenca Katari Bajo ubicado en el departamento de La Paz (Bolivia). La zona está localizada entre las regiones de las poblaciones de Tambillo y la Bahía de Cohana (Figura 1). El acceso a la zona es mediante el tramo carretero El Alto – Laja Desaguadero y El Alto – Pucarani. El piezómetro (PK-9) fue elegido al azar de un total de 17 piezómetros y se encuentra localizado en la comunidad de Calería (Tabla 1). Las muestras de sedimentos fueron recolectadas a diferentes profundidades a medida que se realizaba la perforación de cada nivel de capa en bolsas ziplock. Seguidamente, las muestras fueron codificadas respecto a la profundidad y el lugar del cuál fueron tomadas para luego ser transportadas al laboratorio de Hidroquímica del Instituto de Investigaciones Químicas (IIQ) de la Universidad Mayor de San Andrés (UMSA) donde se realizaron los análisis de los parámetros fisicoquímicos.

Tabla 1. Características del piezómetro PK9

Código Piezómetro	Lugar	X	Y	Nivel freático durante la perforación (m)	Prof. Perforada (m)
PK9	Calería	548284	8178288	1,9	4

MÉTODOS

La metodología aplicada consiste en homogenizar la muestra de sedimento para el análisis en laboratorio. Para esto, se debe obtener una fracción fina de sedimento de 2 mm y 63 µm, que esté secada a temperatura ambiente para manipular y procesar. Los parámetros de pH, CE, MO y textura fueron analizados siguiendo procedimientos estandarizados por la Unidad de Análisis de Calidad Ambiental (UACA) perteneciente al IBTEN.

Materiales y métodos

Parámetros fisicoquímicos

Una característica litológica de los sedimentos expresa las proporciones relativas de las distintas fracciones de acuerdo con el tamaño de las partículas para la muestra. El piezómetro estudiado tiene tres profundidades: la primera PK9-1 entre 0 – 0,5 m que tiene una textura de arena, la segunda PK9-2 entre 0,5 – 2,0 m presenta una textura de franco-arcilloso-arenoso y la tercera PK9-3 entre 2,0 – 2,7 m con una textura de arena [8] (Figura 2).

El contenido de carbón orgánico (CO) de los sedimentos fue determinado por el método de Walkley y Black donde, la oxidación con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y la materia orgánica del sedimento (MO) fue calculada multiplicando el porcentaje de (CO) por el factor de 2 [11].

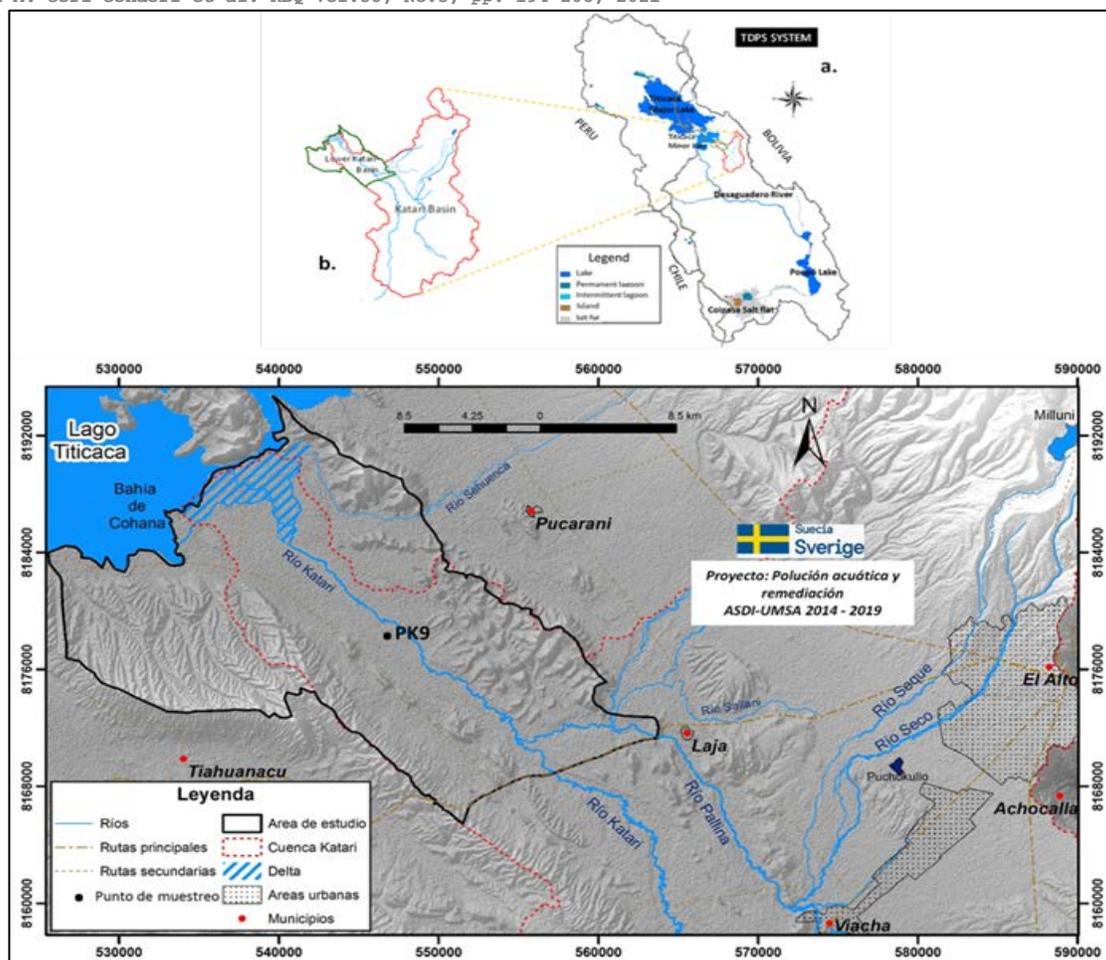


Figura 1. Área de estudio Cuenca Katari Bajo elaborado por PhD. Israel Quino

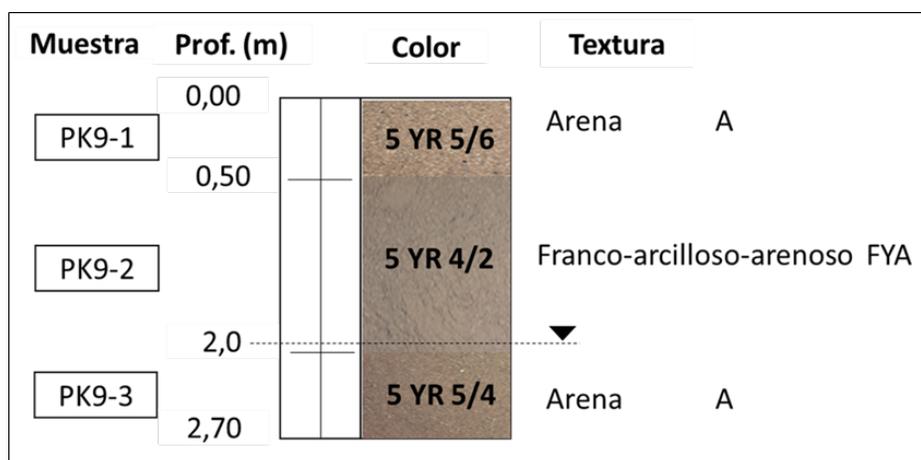


Figura 2. Perfil de sedimento del pozo de monitoreo (piezómetro PK-9) seleccionado al azar

Digestión ácida y determinación de Fe, Mn y Zn

Se han definido dos procedimientos de optimización para el tratamiento de los materiales de referencia MRC MESS-3, C17-2 y muestras donde, se pesaron 0,1 g de MRC y 0,2 g de muestras PK9 en una balanza analítica $\pm 0,001$ g. Los procedimientos consisten en variar volúmenes de agua regia HNO_3/HCl , sin/con H_2O_2 al 30% y potencias de 300/600 W y 100/300/700 W (Tabla 3).



Para descomponer los MRCs y muestras en un sistema cerrado, se ha empleado un equipo de microondas MICROWAVE 3000, ANTON PAAR. Cabe destacar que se ha establecido parámetros de presión de 75 bar, tiempo por rampa de 5 y 10 min, tiempo de mantenimiento por rampa de 5 y 10 min y ventilación (Figura 3).

La optimización del método fue realizada empleando blancos (matriz sin analito), cuatro replicas por MRC y muestras donde, se evaluaron la varianza para representar la variabilidad de los datos obtenidos, exactitud en términos del sesgo y el grado de concordancia entre el valor experimental y reporte de la hoja de MRC. Así también, se ha determinado el error sistemático aplicando la t-student al 95% de confianza con grados de libertad de $(gl = n - 1)$ (Tabla 2).

Finalmente, el análisis elemental se realizó a través de la técnica de Espectrometría de Absorción Atómica a la Flama FAAS (PERKIN ELMER, ANALYST 200), para determinar la concentración pseudo-total de los analitos presente en las muestras de sedimentos.

Tabla 2. Parámetros estadísticos de medida

Nombre	Formula	Nro. Ecuación
Media	$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$	Ecuación - 1
Desviación Estándar	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$	Ecuación - 2
Coefficiente de variación	$\%CV = \frac{S}{\bar{x}} \times 100$	Ecuación - 3
Varianza	$S^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$	Ecuación - 4
Exactitud	$S = \bar{x} - x_a$	Ecuación - 5
Sesgo	$t_{cal} = \frac{[x_a - \bar{x}]}{S \times \sqrt{n}}$	Ecuación - 6
Error	$\bar{x} \pm t \times \frac{DS}{\sqrt{n}}$	Ecuación - 7

Tabla 3. Procedimientos de digestión ácida en el horno de microondas a las diferentes potencias W

	Rampas (W)	Presión (bar)	HNO ₃ (mL)	HCl (mL)	H ₂ O ₂ (mL)
PROCEDIMIENTO 1	300	75	3	3	1
	600		3	1	1
PROCEDIMIENTO 2	100	75	3	3	1
	300		3	1	1
	700		3	1	1

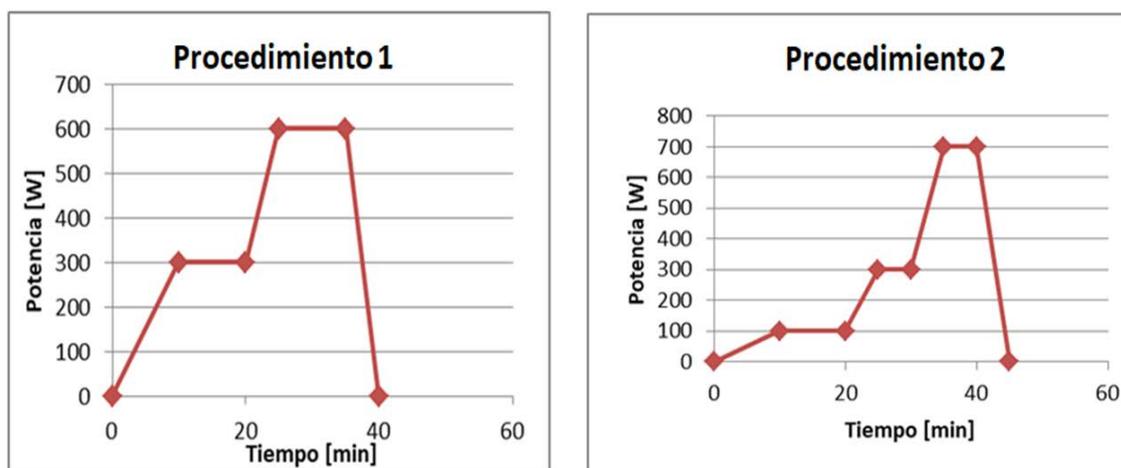


Figura 3. Esquema del procedimiento para la digestión ácida: a) 300/600 W de potencia; b) 100/300/700 W de potencia



RESULTADOS Y DISCUSIONES

Resultados de parámetros fisicoquímicos

Los valores de pH para las tres profundidades se encuentran en un rango de 7,3 a 8,6 clasificados como muy débil a alta alcalinidad. La conductividad eléctrica (CE) se encuentra en un rango de 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ en la parte superficial, 217 $\mu\text{S}/\text{cm}$ parte media y 101 $\mu\text{S}/\text{cm}$ parte profunda indicando clasificación salino-alcalino [11]. El contenido de materia orgánica (%MO) varía en un rango de 0,273 % parte superficial, 3,460 % parte media y 0,542 % parte profunda con mayor contenido de materia orgánica en la segunda profundidad [9]. Este mayor contenido de MO podría disminuir la disponibilidad de los metales por complejación debido a la formación de complejos metálicos y sulfuros metálicos insolubles que son sumideros importantes para elementos traza en los sedimentos [10].

Resultados de las concentraciones de los materiales de referencia MRC

La optimización de la digestión ácida para la cuantificación de elementos traza fue realizada empleando dos materiales de referencia: MESS-3 específico para sedimentos y C17-2 específico para suelos.

La tabla 4 resume los resultados de las concentraciones de Fe, Mn y Zn con el MRC (MESS-3) con tratamiento de potencia de 300W/600W para encontrar las condiciones óptimas. Las condiciones óptimas fueron las siguientes: MESS-3-1 con un tiempo de digestión de 3 horas, con H_2O_2 y con 3:3 mL HNO_3/HCl ; MESS-3-2 con un tiempo de 3 horas, sin H_2O_2 y con 3:3 mL HNO_3/HCl ; MESS-3-3 con un tiempo de 15 minutos, sin H_2O_2 y con 3:1 mL HNO_3/HCl ; y MESS-3-4 con un tiempo de 3 horas, sin H_2O_2 y con 3:1 mL HNO_3/HCl . En todos los casos, las concentraciones de los ET muestran errores aceptables. Por tanto, al variar las condiciones de tiempo de pre-digestión, con H_2O_2 y HNO_3/HCl no afecta considerablemente las concentraciones de ET presentes en el MRC.

La tabla 6 resume los resultados de las concentraciones de Zn y Mn en el MRC C17 para el experimento C17-2-1. Para éste, las condiciones óptimas del método fueron con tratamiento de potencia de 300W/600W, tiempo de 3 horas, con H_2O_2 y 3:1 mL HNO_3/HCl . Para el experimento C17-2-2, las condiciones óptimas fueron con un tiempo de 15 minutos, sin H_2O_2 y con 3:1 mL HNO_3/HCl . Los resultados muestran que, variar las condiciones de tiempo de pre-digestión, como las cantidades de H_2O_2 y HNO_3/HCl , no afecta considerablemente las concentraciones de Zn. La tabla 8 resume los resultados de C17-2 con tratamiento de potencia de 100W/300W/700W, con un tiempo de 3 horas, con H_2O_2 y 3:3 mL HNO_3/HCl ; y C17-2-4 con un tiempo de 3 horas, sin H_2O_2 y con 3:3 mL HNO_3/HCl ; y C17-2-5 con un tiempo de 3 horas, con H_2O_2 y con 3:1 mL HNO_3/HCl donde, al variar las condiciones afectan considerablemente las concentraciones de Mn.

Tabla 4. Resultados de las concentraciones pseudo-totales de ET en MRC MESS-3

Potencia 300/600 W					
Analito	#	Código	mg/kg	MRC mg/kg	Error %
Zn	1	MESS-3-1	153,386	159 ± 8	3,531
	2	MESS-3-2	163,376		2,752
	3	MESS-3-3	155,258		2,353
	4	MESS-3-4	157,480		0,956
Mn	1	MESS-3-1	356,574	324 ± 12	10,054
	2	MESS-3-2	353,406		9,076
	3	MESS-3-3	367,063		13,291
	4	MESS-3-4	372,539		14,981
	Nro.	Código	%m	%MRC	%Error
Fe	1	MESS-3-1	4,029	4,34 ± 0,11	7,169
	2	MESS-3-2	4,023		7,311
	3	MESS-3-3	3,889		10,394
	4	MESS-3-4	3,986		8,151



Tabla 5. Resultados de los parámetros estadísticos de ET en MRC MESS-3 con potencia 300/600 W

MESS-3								
Elementos	Media	ES	DS	%CV	S ²	Sesgo	t cal	t crit
Zn	157,4	± 7	4,3	2,8	18,8	1,6	0,187	3,182
Mn	362,4	± 14	8,9	2,5	79,8	38,4	2,149	3,182
Fe	4,0	± 0,10	0,1	1,6	0,004	0,4	2,771	3,182
Criterio de aceptación								
Exactitud: Zn, Mn, Fe						t cal < t crit		Cumple

DS = Desviación Estándar; ES = Error Sistemático; CV= Coeficiente de Variación; S² = Varianza

Tabla 6. Resultados de la concentración pseudo-total de ET en MRC C17-2

Potencia 300/600 W					
Nro.	Código	µg/g	MRC µg/g	Error %	
Zn	1	C17-2-1	1792,453	1725 ± 317	3,910
	2	C17-2-2	1726,191		0,011
Mn	1	C17-2-1	1812,314	1405 ± 207	28,990
	2	C17-2-2	1780,754		26,744

Tabla 7. Resultados de los parámetros estadísticos de ET en MRC C17-2 con potencia 300/600 W

C17-2								
Elementos	Media	ES	DS	%CV	S ²	Sesgo	t cal	t crit
Zn	1759,3	± 421	46,9	2,7	2195,3	34,3	0,518	12,706
Mn	1796,5	± 201	22,3	1,2	498,0	391,5	12,406	12,706
criterio de aceptación								
Exactitud: Zn						t cal < t crit		Cumple
Mn						t cal ≤ t crit		No cumple

DS = Desviación Estándar; ES = Error Sistemático; CV= Coeficiente de Variación; S² = Varianza

Tabla 8. Resultados de la concentración pseudo-total de ET para el MRC C17-2

Potencia 100/300/700 W					
Nro.	Código	mg/kg	MRC mg/kg	Error %	
Zn	3	C17-2-3	1780,754	1725 ± 317	3,232
	4	C17-2-4	1805,556		4,670
	5	C17-2-5	1777,888		3,066
Mn	3	C17-2-3	1790,675	1405 ± 207	27,450
	4	C17-2-4	2113,095		50,398
	5	C17-2-5	1802,789		28,312

Tabla 9. Resultados de los parámetros estadísticos de ET en MRC C17-2 con Potencia 100/300/700 W

C17-2								
Elementos	Media	ES	DS	%CV	S ²	Sesgo	t cal	t crit
Zn	1779,3	± 38	2,0	0,1	4,1	54,321	18,957	12,706
Mn	1796,7	± 454	8,6	0,5	73,4	391,7	32,336	12,706
Criterio de aceptación								
Exactitud: Zn, Mn						t cal > t crit		No cumple

DS = Desviación Estándar; ES = Error Sistemático; CV= Coeficiente de Variación; S² = Varianza



Los resultados estadísticos para un MRC MESS-3 muestra criterios de aceptación óptima para Zn, Mn y Fe con $t_{cal} < t_{crit}$, indicando que no existe diferencia significativa entre el valor experimental y el valor reportado en la hoja de MRC (Tabla 5). Por otro lado, los valores de $\%CV < 5\%$ demuestra que no existe variabilidad en los datos obtenidos durante la digestión (Tabla 5). A partir de estos resultados se logró determinar el procedimiento óptimo con un tiempo de 3 horas, sin H_2O_2 y con 3:1 mL HNO_3/HCl . Así también, para el MRC C17-2 con potencia de 300/600 W, muestra que $t_{cal} < t_{crit}$ para Zn donde, no existe diferencia significativa. En el caso de Mn, el $t_{cal} \leq t_{crit}$ indicando que existe diferencia significativa entre los valores experimentales y valores de referencia y $\%CV < 5\%$ con variabilidad mínima de los datos (Tabla 7). Los resultados para un MRC C17-2 con potencia de 100/300/700 W muestran $t_{cal} > t_{crit}$ para Zn y Mn, indicando diferencias significativas entre el valor experimental y el valor reportado en la hoja de MRC. Ésto demuestra que el procedimiento 2 no es óptimo para determinar dichos ET (Tabla 9). Por tanto, el procedimiento óptimo es a potencia de 300/600 W con un tiempo de 15 minutos, sin H_2O_2 y 3:1 mL HNO_3/HCl .

Concentración pseudo-total de ET de una muestra PK-9 de sedimento: representados con un diseño factorial de 2X2

A través de un análisis estadístico de un diseño factorial 2x2 (ANOVA) con el programa SPSS en las muestras del piezómetro PK-9 se ha determinado la interacción que existe al variar factores como potencias de 300/600 W y 100/300/700 W, relación volumen 3:3 mL y 3:1 mL de HNO_3/HCl , y con/sin H_2O_2 al 30% en una muestra de sedimentos a profundidades de PK9-1 (0-0,5) m, PK9-2 (0,5-2,0) m y PK9-3 (2,0-2,70) m.

Resultados de las concentraciones pseudo-totales de Zn, Mn y Fe de PK9-1 (0-0,5 m)

La figura 4 resume las interacciones de las concentraciones pseudo-totales de Zn, Mn y Fe en sedimentos de la primera profundidad (PK9-1) con variación de factores de potencias de 300/600 W y 100/300/700 W, y relación de volumen 3:3 mL y 3:1 mL de HNO_3/HCl . La figura 4.1a) con interacciones rampa*volumen muestra la variabilidad en las concentraciones de Zn, donde al variar los factores de potencia 300/600 W y 3:3 mL HNO_3/HCl con respecto a potencia 300/600 W y 3:1 mL HNO_3/HCl no existe variación en la concentración de Zn. Por otro lado, para potencia 100/300/700 W y 3:3 mL HNO_3/HCl se obtiene concentraciones bajas de Zn con respecto a potencia 100/300/700 W y 3:1 mL HNO_3/HCl donde se obtiene mayor concentración. La figura 4.2a) con interacciones volumen*rampa muestra la variabilidad en las concentraciones de Zn, donde al variar el volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia 100/300/700 W se obtiene concentraciones bajas con respecto a volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W. Así mismo, para un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 100/300/700 W se obtiene concentraciones mayores con respecto a un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W.

La figura 4.1b) con interacciones rampa*volumen muestra la variabilidad en las concentraciones de Mn, donde al variar los factores de potencia 300/600 W y 3:3 mL HNO_3/HCl se obtiene bajas concentraciones con respecto a potencia 300/600 W y 3:1 mL HNO_3/HCl . Por otro lado, para potencia 100/300/700 W y 3:3 mL HNO_3/HCl se obtiene concentraciones altas de Mn con respecto a potencia 100/300/700 W y 3:1 mL HNO_3/HCl donde se obtiene menor concentración de Mn. La figura 4.2b) con interacciones volumen*rampa muestra variabilidad en las concentraciones de Mn, donde al variar el volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones bajas con respecto a volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia 100/300/700 W. Así, para un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones bajas con respecto a un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 100/300/700 W donde las diferencias en las concentraciones son significativas.

La figura 4.1c) con interacciones rampa*volumen muestra variabilidad en las concentraciones de Fe, donde al variar los factores de potencia 300/600 W y 3:3 mL HNO_3/HCl se obtiene muy bajas concentraciones con respecto a potencia 300/600 W y 3:3 mL HNO_3/HCl . Por otro lado, para potencia 100/300/700 W y 3:1 mL HNO_3/HCl se obtiene concentraciones muy bajas de Fe con respecto a potencia 100/300/700 W y 3:3 mL HNO_3/HCl .

La figura 4.2c) con interacciones volumen*rampa muestra la variabilidad en las concentraciones de Fe, donde al variar el volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia /100/300/700 W se obtiene concentraciones relativamente bajas con respecto a volumen 3:3 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W. Además, para un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones relativamente bajas con respecto a un volumen de 3:1 mL HNO_3/HCl y potencia 100/300/700 W donde las diferencias en las concentraciones son significativas para ambos puntos de interacción.

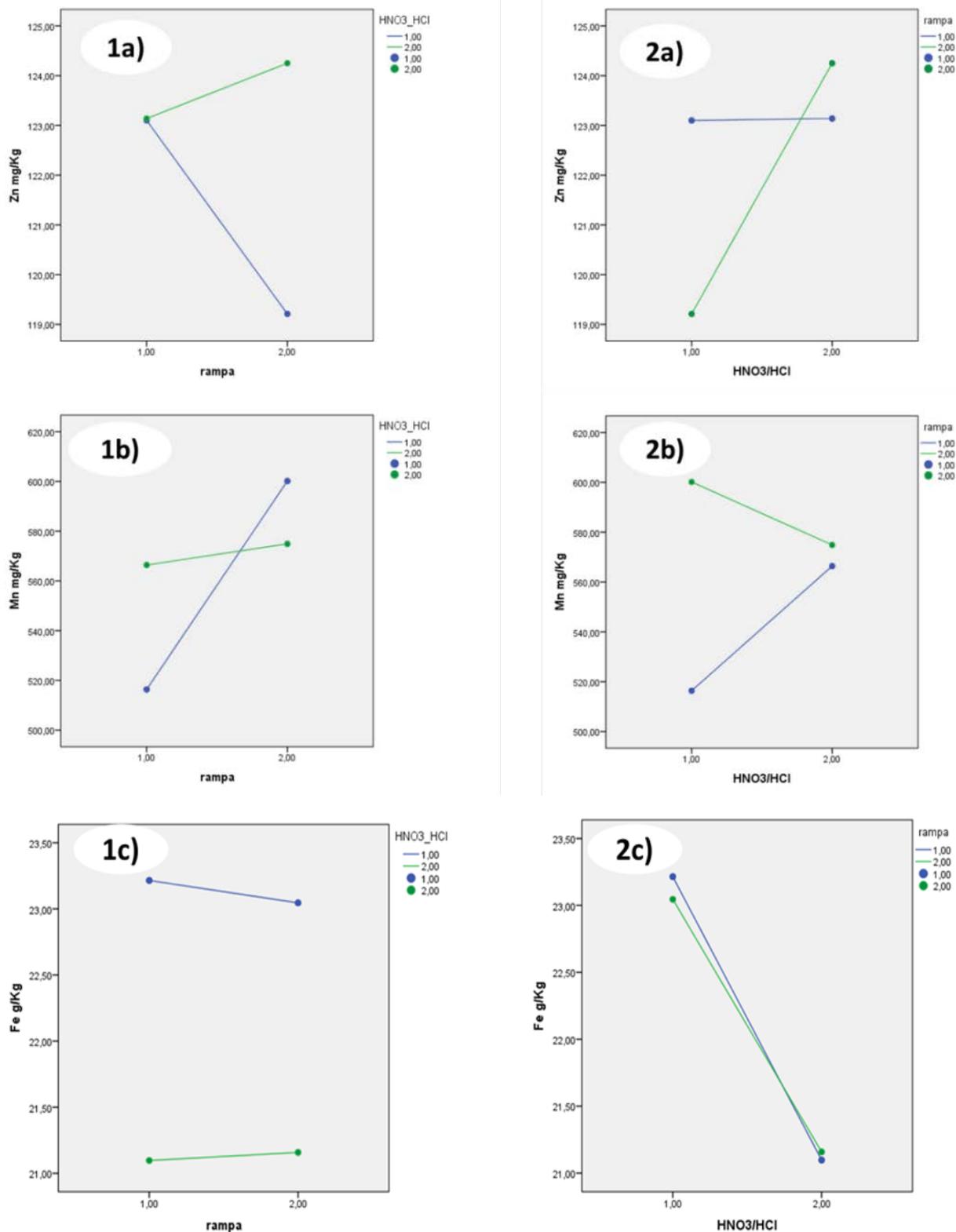


Figura 4. Diagrama factorial 2x2, 1a) y 2a) para el analito Zn, 1b) y 2b) para el Mn, 1c) y 2c) para el Fe variando la potencia (rampa 1; 300/600 W y rampa 2; 100/300/700 W) y volumen de ácidos (1; HNO₃/HCl 3:1 v/v y 2; HNO₃/HCl 3:3 v/v)



Resultados de las concentraciones pseudo-totales de Zn, Mn y Fe de PK9-2 (0,5-2,0 m)

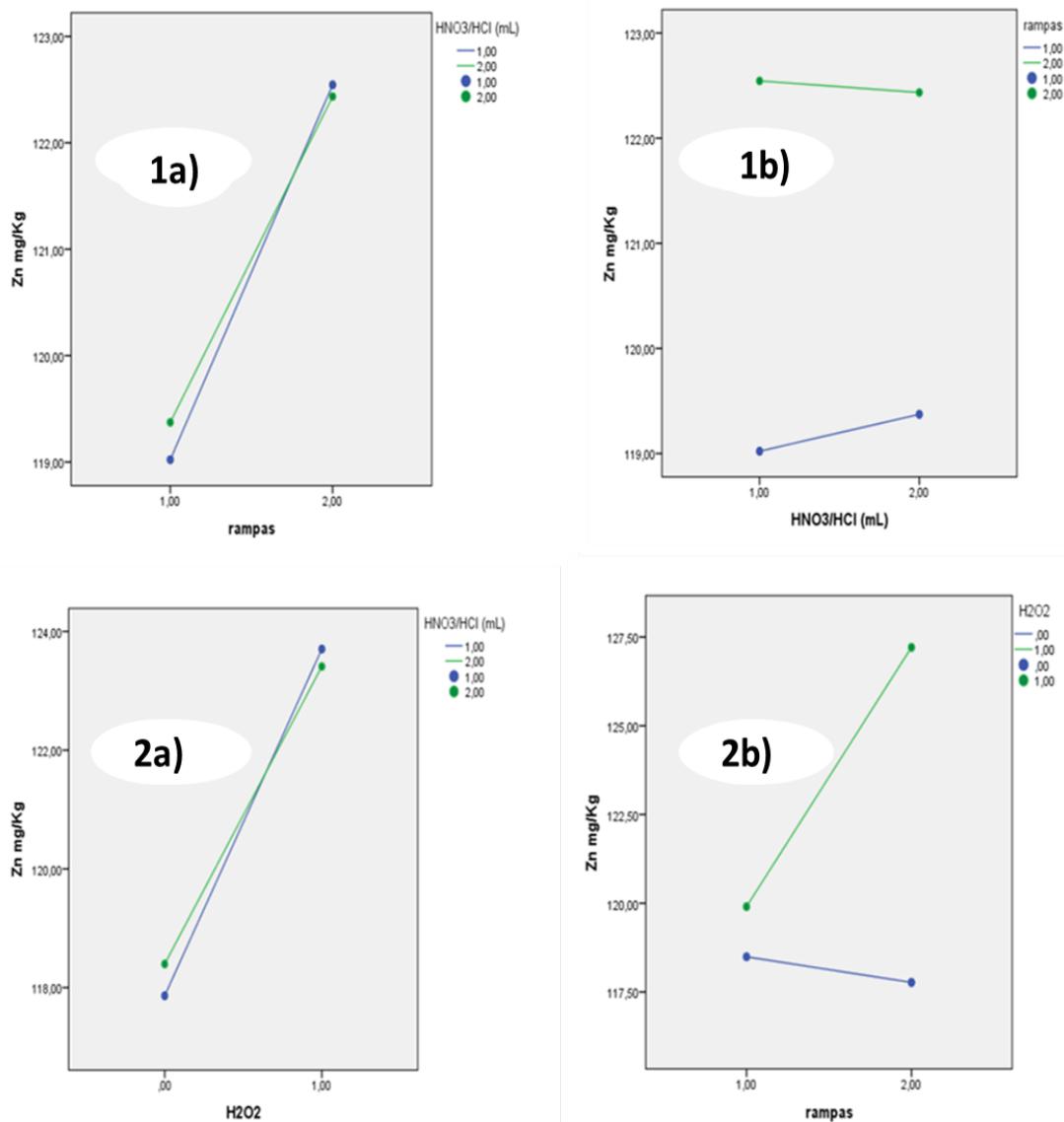


Figura 5. Diagrama factorial 2x2 para el Zn variando potencia (rampa 1; 300/600 W y rampa 2; 100/300/700 W), volumen de ácido (1; HNO₃: HCl 3:1 v/v y 2; HNO₃: HCl 3:3 v/v) y volumen de H₂O₂ (1; 1 mL H₂O₂ 2; 0 mL H₂O₂)

La figura 5 resume las interacciones de las concentraciones pseudo-totales de Zn, Mn y Fe en sedimentos de la segunda profundidad PK9-2 con variación de factores de potencias de 300/600 W y 100/300/700 W, relación de volumen 3:3 y 3:1 mL HNO₃/HCl, y con/sin H₂O₂. La figura 5.1a) con interacciones rampa*volumen muestra variabilidad en las concentraciones de Zn, donde al variar los factores de potencia 300/600 W y volumen 3:3 y 3:1 mL HNO₃/HCl se obtiene bajas concentraciones con respecto a potencia 100/300/700 W y volumen 3:3 mL y 3:1 mL HNO₃/HCl donde se obtiene mayores concentraciones de Zn. La figura 5.1b) con interacciones volumen*rampa muestra variabilidad en las concentraciones de Zn, donde al variar el volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones muy bajas con respecto a volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W. Por otro lado, para un volumen de 3:1 mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones muy bajas con respecto a un volumen de 3:1 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/100 W. La figura 5.2a) muestra interacciones con/sin H₂O₂*volumen con una diferencia significativa, donde al añadir H₂O₂ las concentraciones obtenidas de Zn son mayores con respecto sin H₂O₂. La figura 5.2b) muestra la interacción rampas* con/sin H₂O₂, donde se muestra



mayor concentración de Zn para potencia 100/300/700 W y con H₂O₂ y bajas concentraciones de Zn con potencias de 300/600 W y sin H₂O₂.

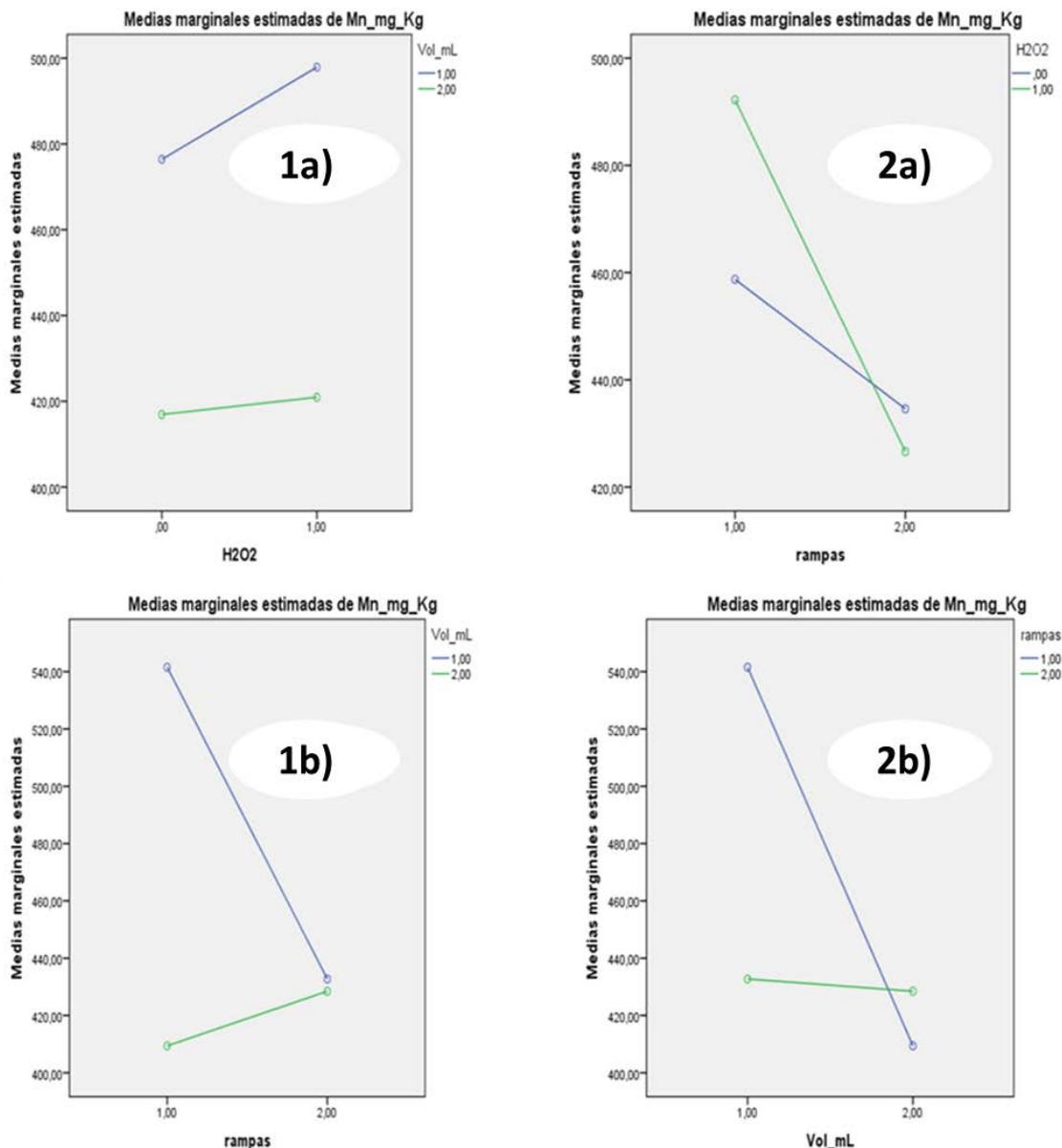


Figura 6. Diagrama factorial 2x2 para el Mn variando potencia (rampa 1; 300/600 W y rampa 2; 100/300/700 W), volumen de ácido (1; HNO₃: HCl 3:1 v/v y 2; HNO₃: HCl 3:3 v/v) y volumen de H₂O₂ (1; 1 mL H₂O₂ 2; 0 mL H₂O₂)

La figura 6.1a) resume las interacciones con/sin H₂O₂*volumen. Esta figura muestra la variabilidad en las concentraciones de Mn, para una relación de H₂O₂ y volumen de ácido con el que se tiene mayor concentración del analito es: 3:1 mL HNO₃/HCl y con 1 mL H₂O₂ con una potencia 300/600 W, con respecto con 1 mL H₂O₂ y 3:3 mL HNO₃/HCl se obtiene concentraciones bajas para el analito.

La figura 6.2a) con interacciones rampa*con/sin H₂O₂ muestra variabilidad en las concentraciones de Mn. Para una potencia 300/600 W y con H₂O₂ se obtiene concentraciones altas para el analito con respecto de la potencia de 100/300/700 W y sin H₂O₂ donde se obtiene concentraciones bajas del analito. La figura 6.1b) con interacciones rampa*volumen muestra variabilidad en las concentraciones de Mn donde, a una potencia 300/600 W y volumen 3:1 mL HNO₃/HCl, se obtiene mayor concentración del analito. La figura 6.2b) con interacciones volumen*rampa muestra variabilidad en las concentraciones de Mn, donde al variar el volumen 3:1 mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W, se obtiene concentraciones muy altas con respecto a volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W. En



este último se obtiene concentraciones muy bajas con respecto a la otra potencia. Por tanto, es óptima la primera potencia de 100/300/700 W.

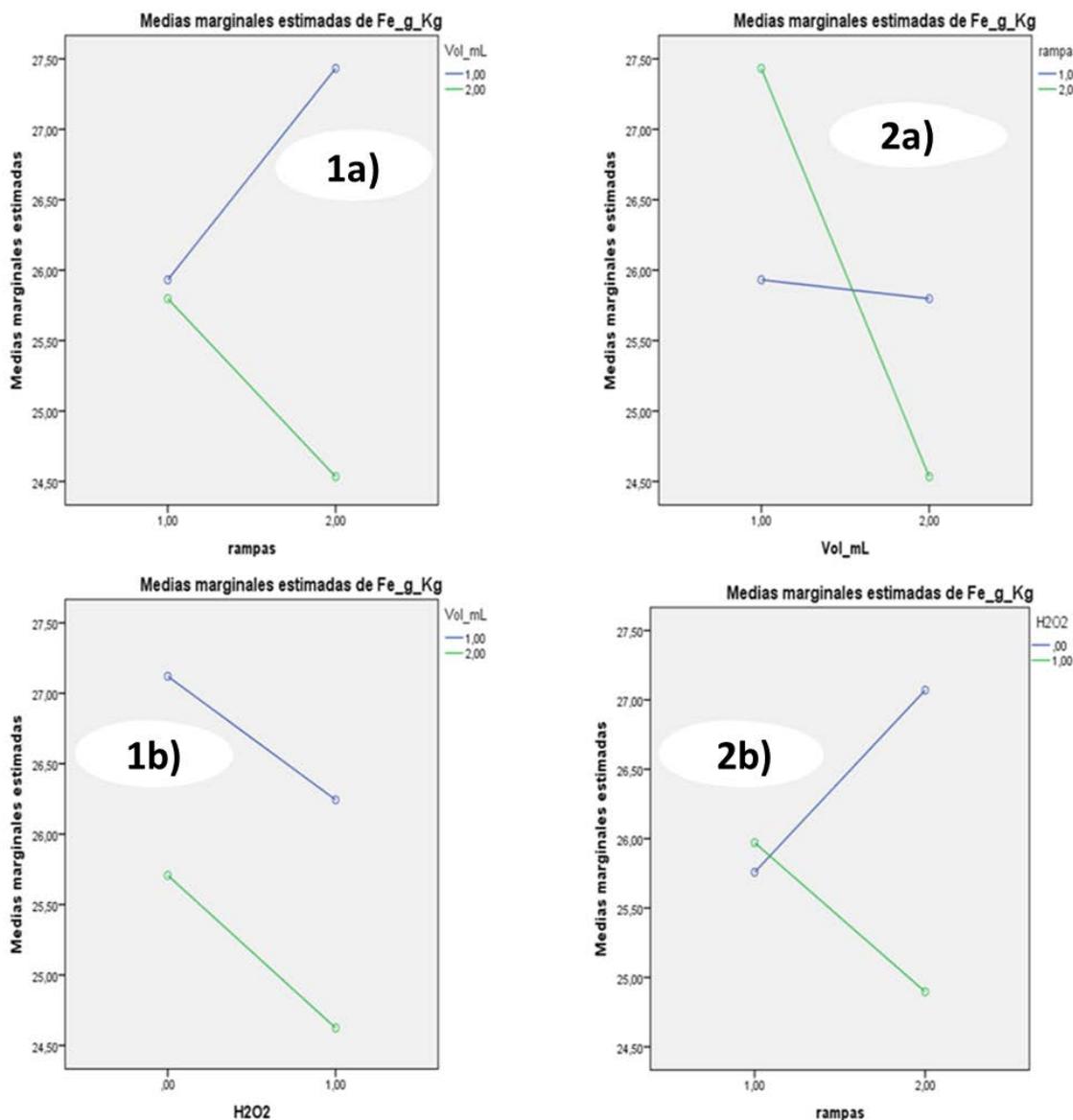


Figura 7. Diagrama factorial 2x2 para el Fe variando potencia (rampa 1; 300/600 W y rampa 2; 100/300/700 W) y volumen de ácidos (1; HNO₃: HCl 3:1 y 2; HNO₃: HCl 3:3)

La figura 7.1a) con interacciones rampa*volumen muestra variabilidad en las concentraciones de Fe, donde al variar los factores de potencia y volumen HNO₃/HCl las concentraciones muestran diferencias significativas. Por otro lado, para potencia 100/300/700 W y 3:3 mL HNO₃/HCl se obtiene concentraciones altas de Fe con respecto a potencia 300/600 W y 3:1 mL HNO₃/HCl que se obtiene concentraciones bajas de Fe. La figura 7.2a) con interacciones volumen*rampa muestra la variabilidad en las concentraciones de Fe, donde al variar el volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y potencia 300/600 W se obtiene concentraciones relativamente bajas con respecto a volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W. Además, para un volumen de 3:1 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W se obtiene concentraciones altas con respecto a las otras condiciones. La figura 7.1b) muestra interacciones con/sin H₂O₂*volumen con una diferencia significativa. Cuando no se añade H₂O₂ y volumen 3:3 mL y 3:1 mL HNO₃/HCl, las concentraciones obtenidas de Fe son mayores con respecto con H₂O₂ y volumen 3:3 mL y 3:1 mL HNO₃/HCl. La interacción volumen* con/sin H₂O₂, con mayor concentración de Fe para una potencia de 300/600 W y sin H₂O₂ y



bajas concentraciones de Fe para potencias de 100/300/700 W y sin H₂O₂. La figura 7.2b) con interacciones de rampa* con/sin H₂O₂ se observa concentraciones altas con potencia 100/300/700 W y sin H₂O₂.

Resultados de las concentraciones pseudo-totales de Zn, Mn y Fe de PK9-3 (2,0-2,7) m

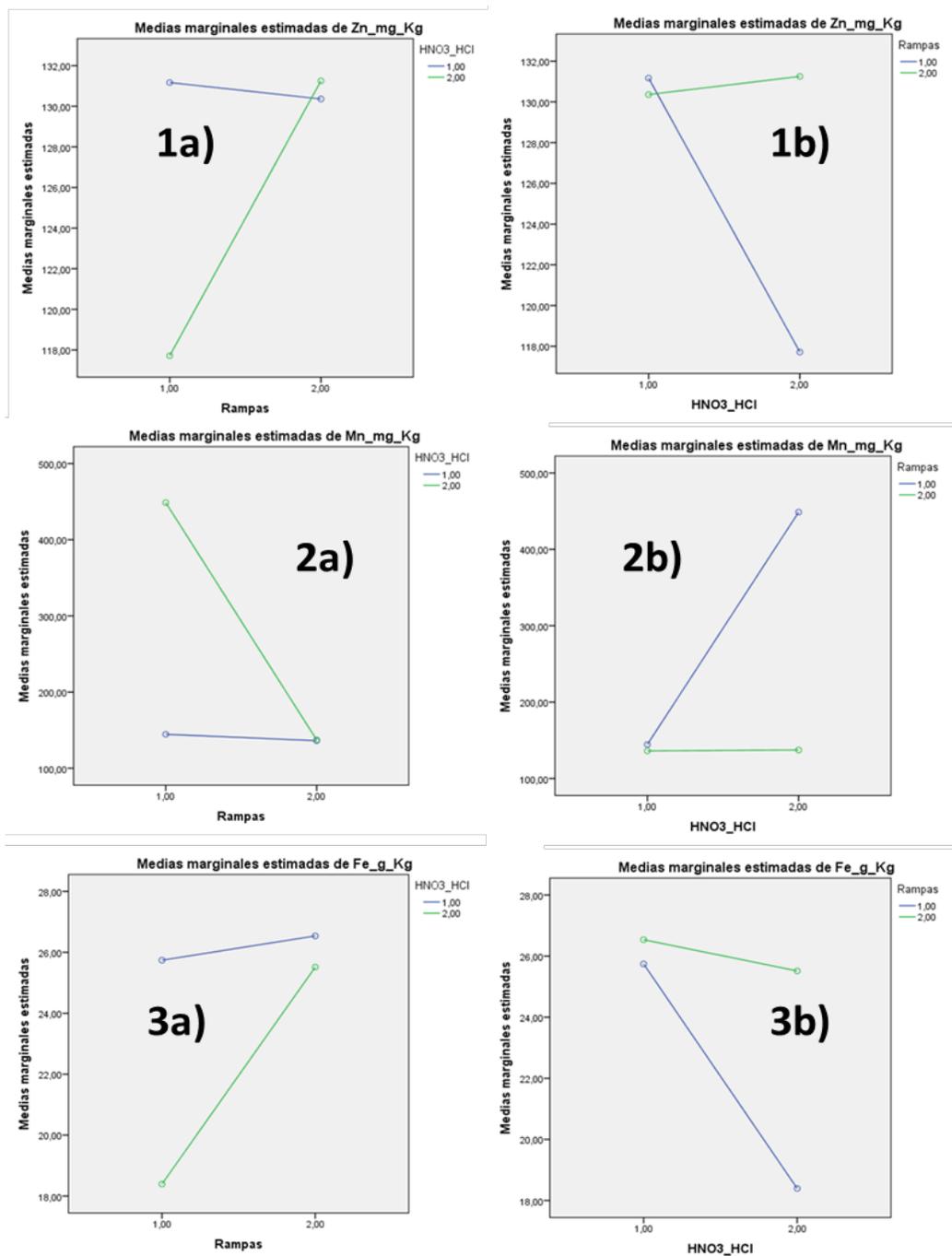


Figura 8. Diagrama factorial 2x2 para el Fe, Mn y Zn variando potencia (rampa 1; 300/600 W y rampa 2; 100/300/700 W) y volumen de ácidos (1; HNO₃: HCl 3:1 y 2; HNO₃: HCl 3:3)

En la figura 8.1a), la interacción rampa*volumen muestra la variabilidad en las concentraciones para el Zn, variando los factores de potencia y volumen para una potencia de 100/300/700 W. Con un volumen de 3:1 mL HNO₃/HCl se obtiene mayor concentración de Zn. En la interacción de volumen*rampa (figura 8.1b) se observa la variabilidad en



las concentraciones. Para una potencia de 100/300/700 W, la concentración es mayor para el Zn mientras que para una potencia 300/600 W es todo lo contrario, ya que la concentración es muy baja para el Zn. En la figura 8.2a), la interacción de la rampa*volumen para una potencia 300/600 W muestra que se tiene mayor concentración para el Mn con un volumen de 3:1 mL HNO₃: HCl, mientras que para el volumen de 3:3 mL HNO₃: HCl no hay interacción entre los factores de volumen y potencia, y por tanto, no hay cambio en las concentraciones. En la figura 8.2b), la interacción de volumen*rampa para una potencia 300/600 W y con un volumen 3:1 mL HNO₃: HCl muestra que se obtiene mayor concentración para el Mn mientras que para una potencia de 100/300/700 W no presenta un cambio en las concentraciones para el Mn. La figura 8.3a) muestra la interacción rampa*volumen para el Fe, con una potencia de 100/300/700 W y con un volumen de 3:3 mL HNO₃: HCl. En este caso, se obtiene mayor concentración de Fe. La figura 8.3b) muestra la interacción volumen*rampa para el Fe, que para una potencia de 100/300/700 W con un volumen de 3:3 mL HNO₃: HCl, se obtiene mayor concentración de Fe.

CONCLUSIONES

En conclusión, los sedimentos están conformados por arcillas con materia orgánica de color marrón y arena. El pH se clasifica como ligeramente a muy alcalino, la CE los clasifica como salino-alcalino y el %MO clasifica de muy bajo a moderado en el contenido de MO. Por tanto, la muestra PK9-2 presenta contenidos altos en sales y %MO debido a que está conformado principalmente por arcilla con una capa impermeable con lenta infiltración y alta evaporación.

El material de referencia **MESS-3** (Marine Reference Materials for Trace Metals and other Constituents) muestra criterios de aceptación $t_{cal} < t_{crit}$ para Zn, Mn y Fe indicando que no existe diferencias significativas entre el valor experimental y el valor de referencia. Así también, la precisión determinada a través del %CV < 5%, indica que no existe variabilidad entre los datos obtenidos. Por tanto, el procedimiento óptimo es 3 horas, sin H₂O₂ y con 3:1 mL HNO₃/HCl. El material de referencia **C17-2** (Certificate of Analysis Metals in Soil) muestra criterios de aceptación para una potencia de 300/600 W de $t_{cal} < t_{crit}$ para Zn y $t_{cal} \leq t_{crit}$ para Mn. Este caso indica que existe diferencia significativa entre el valor experimental y el valor de referencia excepto para Zn. La precisión en función al %CV < 5% indica que no existe variabilidad en los datos obtenidos. Para potencia de 100/300/700 W el criterio de aceptación es $t_{cal} > t_{crit}$ para Zn y Mn indicando diferencia significativa entre el valor experimental y el valor de referencia. Por tanto, el procedimiento óptimo de digestión es a una potencia de 300/600 W en un tiempo de 15 minutos, sin H₂O₂ y 3:1 mL HNO₃/HCl.

A través de un análisis con diseño factorial 2x2 se determinó las condiciones más óptimas para determinar Fe, Mn y Zn. Por consiguiente, para la primera profundidad PK9-1 (0-0,5 m) el procedimiento óptimo es a una potencia 100/300/700 W y volumen de 3:1 mL HNO₃/HCl para Zn. El procedimiento óptimo es a potencias de 300/600 W y 100/300/700 W, con volumen 3:3 HNO₃/HCl para Mn, y el procedimiento óptimo es a una potencia de 300/600 W y un volumen de 3:3 mL HNO₃/HCl para Fe.

Para la segunda profundidad PK9-2 (0,5-2,0 m), con contenido de %MO las condiciones óptimas es a una potencia de 100/300/700 W, volumen 3:3 mL HNO₃/HCl y con H₂O₂ para Zn, el procedimiento óptimo es a una potencia 300/600 W, con/sin H₂O₂ y volumen 3:3 mL HNO₃: HCl para el Mn, y las condiciones óptimas es a una potencia de 100/300/700 W y volumen 3:3 mL HNO₃/HCl para Fe. Así también, para condiciones de sin H₂O₂ con potencia 300/600 W y volumen 3:3 mL HNO₃/HCl es óptimo para Fe.

Para la tercera profundidad PK9-3 (2,0-2,7 m) las condiciones óptimas es a un volumen 3:1 mL HNO₃/HCl y potencia 100/300/700 W para Zn, las condiciones óptimas son a una potencia de 300/600 W y volumen 3:1 mL HNO₃/HCl para Mn y las condiciones óptimas para una potencia de 100/300/700 W y un volumen 3:3 mL HNO₃: HCl para Fe.

Finalmente, al variar las condiciones de potencia, volumen de HNO₃/HCl y con/sin H₂O₂, no se alteran considerablemente las concentraciones promedio de los ET como de Zn y Mn en las tres profundidades mostrando una $P < 0,05$ con excepción para el Fe donde muestra una $P > 0,05$. Por otro lado, las concentraciones de Zn que van entre 117,808 ± 2,391 mg/kg a 131,250 ± 3,043 mg/kg, de Mn que van entre 144,545 ± 7,797 mg/kg a 600,156 ± 26,108 mg/kg y Fe que van entre 18,396 ± 9,569 g/kg a 28,525 ± 4,493 g/kg varían con la profundidad de acuerdo a las características litológicas de los sedimentos.

AGRADECIMIENTOS

Al proyecto de Polución y Biorremediación Acuática financiado por la Cooperación Sueca han aportado a la investigación y al Coordinador del proyecto Lic. Jorge Quintanilla. A los revisores por los comentarios acertados para que la calidad de la publicación sea adecuada para su presentación en RBQ.



REFERENCIAS

1. Lafuente, L. **2017**. Optimización de un procedimiento de digestión en muestras ambientales con horno microondas y su aplicación a su separación radioquímica del PO-210, (BSc Tesis), Escuela Técnica Superior Ingenieros Industriales Valencia, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
2. Cáceres Choque, L.F., Ramos Ramos, O.E., Choque Aspiazu, R.R. **2004**. Especiación de Elementos Traza en Sedimentos del Lago Poopó, *Revista Boliviana de Química*, 21(1), 42 - 48.
3. Cáceres Choque, L.F., Ramos Ramos, O.E., Valdez Castro, S.N., Choque Aspiazu, R.R., Choque Mamani, R., Fernández Alcazar, S.G., Sracek, O., Bhattacharya, P. **2013**. Fractionation of Heavy Metals and Assessment of Contamination of the Titicaca Lake Sediments. *Environmental Monitoring and Assessment Journal*, 185, 9979 - 9994. DOI: <https://doi.org/10.1007/s10661-013-3306-0>
4. Blanco Coarite, E. **2009**. Evaluación y validación de métodos de digestión de suelos para la determinación de elementos traza, (BSc Trabajo dirigido), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/17886>
5. Ormachea, M., Wern, H., Johnsson, F., Bhattacharya, P., Sracek, O., Thunvik, R., Bundschuh, J. **2013**. Geogenic arsenic and other trace elements in the shallow hydrogeologic system of Southern Poopó Basin, Bolivian Altiplano. *Journal of Hazardous Materials*, 262, 924-940. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.06.078>
6. Aruquipa, R. E. **2016**. Extracción y análisis de elementos traza por Fluorescencia de Rayos X por Reflexión Total (FRXT), (BSc Tesis), Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia, recuperado de <http://repositorio.umsa.bo/xmlui/handle/123456789/18179>
7. Quino Lima, I., Ormachea Muñoz, M., Ramos Ramos, O.E., Bhattacharya, P., Quispe Choque, R., Quintanilla Aguirre, J., Sracek, O. **2019**. Hydrochemical assessment with respect to arsenic and other trace elements in Lower Katari Basin, Bolivian Altiplano. *Groundwater for Sustainable Development*, 8, 281-293. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.gsd.2018.11.013>
8. Blanco Coarite, E. **2015**. Informe de consultoría Evaluación Hidrogeológica de la zona baja de la Cuenca Katari, Proyecto Polución y Biorremediación Acuática, Instituto de Investigaciones Químicas, Universidad Mayor de San Andrés, La Paz, Bolivia.
9. Quino Lima I., Ramos Ramos, O.E., Ormachea Muñoz, M., Chambi Tapia, M.I., Quintanilla Aguirre J., Arslan Ahmad, Jyoti Prakash Maity, Md. Tahmidul Islam, Prosun Bhattacharya. **2021**. Geochemical mechanisms of natural arsenic mobility in the hydrogeologic system of Lower Katari Basin, Bolivian Altiplano. *Journal of Hydrology, Volume 594*, March 2021, 125778.
10. Passos, E. A., Alves, J. C., Santos, I. S., Alves, J. P., Garcia, C. A., & Costa, A. C. **2010**. Assessment of trace metals contamination in estuarine sediments using a sequential extraction technique and principal component analysis. *Microchem J.* 96, 50-57.
11. McKean J. S. 1993. Manual de análisis de suelos y tejido vegetal. Centro Internacional de Agricultura Tropical-CIAT. Documento de trabajo Nro. 129.