

Capítulo V
Metodología

“Usa el método científico: probando varias veces, llegarás a la verdad”.

Marco Tulio Cicerón (106-43 a C, escritor, orador y político romano)

5.1.- Descripción de las muestras.

Se ha seguido la metodología recomendada por la Guía para la Descripción de Perfiles de Suelos propuesta por FAO (1977) para describir las características macromorfológicas de las muestras: color en húmedo y seco (Soil Color Charts Munsell, 1992), manchas de color, textura, estructura, consistencia en estado húmedo y seco, poros, contenidos de fragmentos de rocas y minerales, contenido de raíces, etc.

Previo a su uso, las muestras fueron secadas al aire y posteriormente las muestras de suelo fueron tamizadas para separar la fracción tierra fina (< 2 mm).

A su vez, con objeto de establecer la cantidad de metal transportada por el viento en forma particulada y que puede causar riesgos por inhalación (Navarro, M. C., 2004) se extrajo la fracción menor de cinco micras siguiendo el mismo procedimiento del análisis granulométrico con la pipeta Robinson, tomando como referencia el tiempo correspondiente a la fracción de cinco micras a la temperatura de trabajo (1h 16 min 50 s). La suspensión así obtenida se secó en la estufa a 105° C, se pesó y se guardó para posterior análisis por Difracción de Rayos X (Solano, A. M., 2001).

Con el secado de las suspensiones se produjo la precipitación de sales solubles, formándose cristales, generalmente visibles a simple vista, que fueron descritos, fotografiados y medidos, haciendo uso de un estereoscopio Olympus SZ 11 conectado a una cámara de vídeo Sony DXC 151 AP, a su vez conectados al equipo de análisis de imagen con software MIP 4.5 (CID, Barcelona), en el servicio de análisis de imagen de la Universidad de Murcia.

5.2.- Determinaciones analíticas generales.

Se realizaron las siguientes determinaciones analíticas según la metodología utilizada en la confección de los mapas de suelos de Área del Proyecto LUCDEME en Murcia (Alías et al., 1986).

1. Valores de pH. Método de Peech (1965), realizando la medida en suspensión 1:5 de suelo en agua y KCl 1M.

2. Conductividad eléctrica (ds/m). Medida en el extracto resultante tras filtrar la suspensión 1:5 utilizada en la medida de pH en agua.
3. Análisis granulométrico. Tras la adecuada dispersión de la tierra fina se han determinado, combinando la extracción con la pipeta de Robinson y la tamización, los porcentajes de arcilla ($\phi < 2$ micras), limo fino (ϕ 2-20 micras), limo grueso (ϕ 20-50 micras) y las fracciones de arena de 50-100, 100-250, 250-500, 500-1000, 1000-2000 micras.

5.3.- Análisis químico total.

El contenido en componentes mayoritarios de las muestras se determinó mediante Fluorescencia de Rayos X en forma de pastillas, empleando un Espectrofotómetro de Fluorescencia Philips modelo MAGIXPro con el programa semicuantitativo IQ+, previamente calibrado con materiales de referencia certificados cuya matriz es similar a las de las muestras estudiadas: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquín Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, NRC PACS-1, NRC BCSS-1.

Las muestras, previamente molidas en molino de bolas y homogeneizadas, se mezclaron en un mortero de ágata con aglutinante Elvacite 2044 disuelto en acetona y las pastillas se prepararon adicionando en una cápsula de aluminio un fondo de ácido bórico y la mezcla de la muestra con el aglutinante, compactándola en una prensa Herzog a una presión de 200 KN.

5.4.- Estudio de la composición mineralógica de las muestras mediante Difracción de Rayos X.

Se realizó el estudio de la composición mineralógica de las muestras de las fracciones tierra fina (< 2 mm) sin tratar y menor de 5 micras, así como el de los residuos obtenidos en las diferentes extracciones simples correspondientes a la fracción tierra fina.

Se utilizó un espectrómetro Philips X'Pert con anticátodo de Cu, provisto de procesador PDP 11/23 con Winchester de 10 Mb y dos minifloppys de 400 Kb, terminal VT220B e impresora gráfica y software Philips X' Pert desarrollado por Philips Electronics N.V. 1.996-1999 (versión 1.2d). Las condiciones instrumentales se adaptaron a los objetivos a alcanzar en este estudio (Tabla 5.1).

El análisis cualitativo se llevó a cabo en el difractómetro de Rayos X Philips PW3040 con rendija de ventana 1°, contador proporcional y filtro de níquel.

PARÁMETROS	
Radiación (nm)	1.54
Tensión (KV)	45.0
Corriente (mA)	40.0
Rango angular (° 2θ)	3.02-69.98
Cte tiempo (s)	1

Tabla 5.1.- Condiciones instrumentales en el barrido por DRX.

Para el estudio de la mineralogía, la fracción molida, en molino de bolas, menor de 50 μm se depositó en un portamuestras de aluminio, de características específicas para el difractor de Rayos X Philips PW3040. La muestra se compactó mediante un pistón macizo, debiendo quedar ésta firme y homogénea, y se introdujo en el carro portamuestras del difractor.

5.4.1.- Análisis mineralógico cualitativo.

La interpretación de los diagramas se realizó con ayuda del programa Philips X'Pert Graphics and Identify perteneciente al software del equipo RX Philips PW3040. Este programa permite comparar los picos del diagrama de la muestra con los del mineral que se busca, determinando con precisión la mineralogía que posee la muestra. El programa suministra el listado de los picos que aparecen en el espectro de la muestra y la intensidad de cada uno de ellos además de una lista con los posibles minerales que puede tener la misma. Ocasionalmente también se utilizaron las fichas informatizadas del J.C.P.D.S. (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

5.4.2.- Análisis semicuantitativo.

Finalmente, a partir de los diagramas interpretados con el programa Philips X'Pert Graphics and Identify, con el programa Profit desarrollado por Philips Electronics N.V. 1.996 (versión 1.0 c) es posible semicuantificar la composición mineralógica de las muestras.

Para la cuantificación de los minerales presentes en una muestra, hay que tener en cuenta los distintos factores que Mellinger (1979) resume y que afectan a la intensidad de la reflexión a analizar:

- El grado de orientación de la muestra (Martín Vivaldi et al., 1968; Martín Pozas et al., 1969).
- El tipo de catión de cambio (Martín Pozas et al., 1969).
- Las sustituciones isomórficas y la cristalinidad de la muestra (Rodríguez Gallego et al., 1969).
- La homogeneidad de la muestra (Parrish, 1962) y la cantidad empleada (Stokke y Carson, 1973).
- Las condiciones instrumentales y el método empleado en la cuantificación (Pierce y Siegel, 1969)
- El enmascaramiento por sustancias amorfas, el solapamiento de picos de dos o más minerales (Starkey et al., 1984).

Sin embargo y pese a todos estos problemas, se realizó el análisis semicuantitativo, para poder utilizar los resultados en la interpretación mineralógica, pero teniendo en cuenta que los datos no deben tomarse como valores absolutos de cantidad sino como indicadores relativos de la concentración de cada mineral. Para realizar dicho análisis semicuantitativo se empleó el método de poderes reflectantes (Martín Pozas et al., 1969; Martín Vivaldi et al., 1968), considerando para las fases principales los que se especifican en la tabla 5.2.

Hay que comentar que es habitual la superposición de las reflexiones a 3.33\AA y 3.31\AA del cuarzo y de los filosilicatos respectivamente, por ello, para la evaluación

del cuarzo se ha utilizado el método que describen Cosgrove y Sulaiman (1973), basado en el área de la reflexión a 4,25Å. También conviene señalar, que los filosilicatos han sido evaluados en la reflexión a 10 Å.

Míneral	Reflexión	Poder Reflectante	Referencia
Cuarzo	4,25Å	0,5	Cosgrove y Sulaiman, 1973
Filosilicatos	10,0 Å	1	Barahona, 1974
	14,0 Å	1	
Feldespatos	3,24Å	1	Barahona, 1974
Calcita: CaCO ₃	3,03Å	1	Barahona, 1974
Dolomita: CaMg(CO ₃) ₂	2,88 Å	1	Barahona, 1974
Yeso: CaSO ₄ ·2H ₂ O	7,56Å	1	Barahona, 1974
Franklinita: ZnO·Fe ₂ O ₃	2,54 Å	4	-
Natrojarosita: NaFe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3,06Å	1	-
Amoniojarosita: NH ₄ Fe ₃ (SO ₄) ₂ (OH) ₆	3,10 Å	1	-
Smithsonita: ZnCO ₃	2,75 Å	1	-

Tabla 5.2.- Poderes reflectantes utilizados.

Se han hallado un amplio número de otras fases en los diferentes materiales estudiados que han sido cuantificadas considerando la reflexión principal. Tal es el caso de hidroxisulfatos hidratados como campigliatita: Cu₄Mn(SO₄)₂(OH)₆·4H₂O, con reflexión a 10,68 Å, guarinoita: (Zn,Co,Ni)₆(SO₄)(OH,Cl)₁₀·5H₂O, con reflexión a 10,80 Å y Zn₁₂(SO₄)₃Cl₃(OH)₁₅·15H₂O, con reflexión a 13,19 Å; sulfatos como anglesita: PbSO₄ (reflexión a 3,00 Å), starkeyita: MgSO₄·4H₂O (reflexión a 4,46 Å), eugsterita: Na₄Ca(SO₄)₃·2H₂O (reflexión a 3,43 Å) y yavapaiita: KFe(SO₄)₂ (reflexión a 2,98 Å). También se han encontrado carbonatos como vaterita: CaCO₃,

con reflexión a 2,73 Å, e hidrotalcita: $Mg_6Al_2(CO_3)(OH)_{16} \cdot 4H_2O$, con reflexión a 7,84 Å.

A partir de los datos mineralógicos obtenidos por Difracción de Rayos X en la muestra original y en los residuos de las diferentes extracciones realizadas, se ha calculado un índice de pérdida o enriquecimiento relativo de cada fase mineral como se indica:

$$I_{\text{mineral}} = \frac{\% \text{ Fase en muestra original} - \% \text{ Fase tras extracción}}{\% \text{ Fase en muestra original}}$$

Este índice relativo toma valores negativos cuando se produce el enriquecimiento de una fase, siendo éstos tanto más negativos cuanto mayor aumento experimenta dicha fase en el residuo de extracción. Cuando se producen pérdidas los valores del índice varían entre 0 y 1, obteniéndose el valor 0 cuando no hay pérdida de fase y el valor 1 cuando se produce la máxima pérdida (pérdida total) de la fase.

5.5.- Análisis Termogravimétrico.

Sobre pesadas variables (10-20 mg) de muestras previamente homogeneizadas, se registraron las pérdidas de peso producidas por el efecto térmico generado entre las temperaturas 25°C-1000°C.

Se empleó un equipo Mettler, modelo TA 3000, TG 50 y las condiciones de trabajo fueron:

- Velocidad de calentamiento: 25°C/min.

- Exploración de 25°C a 900°C en aire.
- Material de referencia: corindón.

Teniendo en cuenta las temperaturas de las señales de las curvas de ATD debidas a deshidrataciones y descarbonataciones (Tabla 5.3) de los componentes de las muestras, se determinaron las pérdidas de peso correspondientes a los minerales presentes, obteniendo de forma semicuantitativa sus contenidos.

Es preciso decir que posiblemente existan pérdidas de peso correspondientes a otros compuestos, presentes en la muestra en pequeña proporción, que la sensibilidad del método no aprecia.

	MINERAL	REGIÓN DE TEMPERATURA (°C)	TIPO DE REACCIÓN	PÉRDIDA DE PESO (G·KG ⁻¹)	REFERENCIA
Óxidos/ Hidróxidos	Gibbsite	250	-OH H ₂ O	312	Karathanasis y Hajek, 1982
	Goetite	300-400	-OH H ₂ O	101-112	Todor, 1976
Carbonatos/ Sulfatos/ Sulfuros/ Sulfatos	Calcite	750-900	CO ₃ CO ₂	440	Todor, 1976
	Dolomite	500-950	CO ₃ CO ₂	475	Todor, 1976
	Magnesite	500-750	CO ₃ CO ₂	524	Todor, 1976
	Siderite	450-600	CO ₃ CO ₂	379	Todor, 1976
	Na ₂ CO ₃	500-1000	CO ₃ CO ₂	415	Asomoza et al., 1978
	Yeso	100-350	-H-OH H ₂ O	209	Todor, 1976
Filosilicatos	Caolinite	400-600	-OH H ₂ O	140	Jackson, 1975
	Halosite	400-600	-OH H ₂ O	122	Jackson, 1975
	Esmeclite	25-250	-H-OH H ₂ O	228	Karathanasis y Hajek, 1982
	Esmeclite	600-900	-OH H ₂ O	50	Jackson, 1975
	Vermiculite	600-900	-H-OH H ₂ O	24	Karathanasis y Hajek, 1982
	Talco	850-1050	-OH H ₂ O	50	Jackson, 1975
	Illite	500-900	-OH H ₂ O	50	Jackson, 1975
	Clorite	540-800	-OH H ₂ O	123	Jackson, 1975

Tabla 5.3.- Regiones de pérdida de peso termogravimétrica (TG) empleadas para la estimación cuantitativa de determinados minerales en el suelo (Karathanasis y Harris, 1994).

5.6.- Determinación de iones solubles.

La determinación de los iones solubles (F^- , Cl^- , NO_3^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , Na^+ , NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} y Mg^{2+}) presentes tanto en el extracto (1:5) suelo:agua como en las aguas de escorrentía se llevó a cabo mediante cromatografía iónica siguiendo en ambos casos la misma metodología.

Las muestras se filtraron a través de filtros de membrana de nylon de $0.45 \mu m$ para evitar que pudiera penetrar cualquier tipo de impureza a la columna que pudiese distorsionar los tiempos de retención de la misma. Para la determinación de cationes las muestras se acidificaron con HNO_3 2M. Los resultados se expresaron en $mg \cdot l^{-1}$.

Se utilizó un cromatógrafo Iónico Metrohm, modelo 761 Compact IC con columnas METROSEP A supp 1 y METROSEP C2 150 para la determinación de aniones y cationes respectivamente. La inyección de las muestras se realizó mediante un automuestreador Metrohm 813 Compact Autosampler con una aguja inyectora y una bomba peristáltica que inyectó la muestra a un caudal constante de 1 ml/min.

5.7.- Determinación de metales pesados.

El estudio analítico de los metales pesados comprendió los contenidos totales de los mismos y los extraíbles con diferentes reactivos con objeto de simular distintas situaciones medioambientales, lo que nos permite llevar a cabo el estudio de movilidad de los metales estudiados mediante extracciones simples.

5.7.1.- Contenidos totales.

Se determinaron contenidos totales de metal en la fracción tierra fina (< 2 mm), en la fracción menor de 5 micras y en las aguas de escorrentía.

5.7.1.1.- Fracción menor de 2 mm.

Los contenidos totales de Zn, Fe, Cd y Pb fueron determinados con slurries al 0.5% en F_2H_2 20% y HNO_3 5% (Sánchez Merlos, 1998). Las muestras de suelo se molieron durante 15 minutos en un molino de bolas y los polvos resultantes se mantuvieron en un recipiente de plástico herméticamente cerrado hasta el análisis. Las suspensiones se prepararon adicionando 100 ml de disoluciones de ácido fluorhídrico y nítrico diluido a 100 mg de muestra pesadas en recipientes de plástico de los habituales en la recogida de muestras clínicas. Las suspensiones fueron agitadas por medio de un agitador magnético durante 15 minutos y se mantuvieron en agitación continua hasta que fueron inyectadas.

Para la determinación de As se prepararon slurries al 0.5% en F_2H_2 0.4% y HNO_3 4% (Sánchez Merlos, 1998). Al igual que para Cd y Pb, las muestras de suelo se molieron durante 15 minutos en un molino de bolas y los polvos resultantes se mantuvieron en un recipiente de plástico herméticamente cerrado hasta el análisis. Las suspensiones se prepararon adicionando 50 ml de disoluciones de ácido fluorhídrico y nítrico diluido a 10 mg de muestra pesadas en recipientes de plástico; posteriormente, fueron neutralizadas (en un rango de pH entre 6.5-7.5) con $NaHCO_3$. Las suspensiones fueron agitadas por medio de un agitador magnético durante 15 minutos y se mantuvieron en agitación continua hasta que fueron inyectadas.

5.7.1.2.- Fracción menor de 5 micras.

Fue sometida a digestión en microondas Milestone Ethos Plus, para la determinación de los contenidos de plomo, cadmio, arsénico y cinc.

En la digestión previa de las muestras en microondas se pesaron 100 mg de muestra que fueron introducidos en tubos de teflón y se adicionaron 5 ml de ácido fluorhídrico concentrado, 200 µl de ácido nítrico concentrado y 5 ml de agua milliQ; dichos tubos se introdujeron en el microondas y fueron sometidos a digestión durante 15 minutos siguiendo un programa de calentamiento del microondas que consistió en una rampa de 7 minutos hasta alcanzar 1000 W para, posteriormente mantener los 1000 W durante 8 minutos. Las muestras, una vez enfriadas, fueron llevadas a un volumen final de 50 ml y guardadas en recipientes de plástico herméticamente cerrados hasta su análisis.

El uso de sistemas de digestión cerrados es empleado para evitar pérdidas en la determinación de elementos volátiles como As, Se y Hg. Además, el hecho de utilizar recipientes cerrados permite que se alcancen mayores temperaturas mediante incrementos de presión, lo que es especialmente adecuado para muestras con matrices complejas (Sastre et al., 2002). Estas técnicas de microondas se emplean con mucha frecuencia y se han convertido en el procedimiento preferencial para la descomposición de muestras con gran diversidad de matrices como alimentos, rocas, vegetales, cenizas, suelos, sedimentos, etc... (Navarro M. C., 2004).

5.7.1.3.- Aguas de escorrentía.

Tras un episodio de lluvia se tomaron muestras de agua que fueron filtradas y almacenadas en recipientes de plástico hasta su posterior análisis.

5.7.2.- Extracciones selectivas.

Ante las dificultades surgidas en los estudios de especiación de metales pesados en suelos calizos mediante extracciones secuenciales (Martínez Sánchez et al., 1996), se ha planteado hacer un estudio de movilización por extracciones simples, simulando diferentes situaciones medioambientales (Vidal, J., 2002). Dichas extracciones fueron efectuadas en la fracción tierra fina (< 2 mm).

5.7.2.1.- Extraíbles en agua.

Los metales pesados se determinaron en los extractos obtenidos al filtrar la suspensión suelo:agua (1:5). Las concentraciones de metales en este medio son representativas de la fracción de metal soluble y más fácilmente movilizable en el suelo. El residuo sólido se secó para posterior estudio mediante Difracción de Rayos X.

5.7.2.2.- Extraíbles en medio ácido.

Indicativo del riesgo de lixiviación a pH ácido e ingestión. Se trató 1 gr de muestra de suelo con 50 ml de ácido nítrico 0.1N a pH 1. Las suspensiones se agitaron durante una hora y posteriormente se separó el líquido del sobrenadante tras centrifugar a 3000 r.p.m. durante 20 minutos. El líquido se guardó en recipientes de plástico hasta su análisis y el residuo se secó para su determinación por Difracción de Rayos X.

5.7.2.3.- Extraíbles en medio complejante-reductor.

Con esta extracción, que es una modificación de la desarrollada por Mehra, O.P. y Jackson, M.L. (1960), se extraen los óxidos de hierro libres con una mínima acción destructiva sobre los minerales de la arcilla; también se extraen sílice y alúmina por lo que este método puede ser indicativo de los metales asociados a estas fases.

Se pasó a un tubo de centrifuga de 100 ml 4 g de suelo. Se añadieron 40 ml de citrato sódico 0.3 M (agente quelatante para las formas ferrosa y férrica del hierro) y 5 ml de NaHCO₃ 1 N (que actúa como disolución reguladora). Se calentó la suspensión a 80°C en baño de agua y se añadió 1 g de ditionito sódico (agente reductor); dicha suspensión se agitó constantemente durante un minuto y de vez en cuando durante un total de 15 minutos. Tras el periodo de digestión se centrifugó durante 10 minutos a 2000 r.p.m. El líquido se guardó en recipientes de plástico para su posterior análisis y el residuo se secó para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

5.7.2.4.- Extraíbles en medio oxidante.

Se añadió, cuidadosamente, para evitar pérdidas por reacción violenta, 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8 M (disolución comercial acidificada a pH 2-3) a 1 g de suelo en un tubo de centrifuga de 100 ml y se mantuvo a temperatura ambiente durante una hora agitando de vez en cuando. La digestión continuó durante una hora a 85°C y se redujo el volumen a unos pocos mililitros. Se añadieron otros 10 ml de peróxido de hidrógeno 8.8 M (disolución comercial acidificada a pH 2-3) y se calentó de nuevo el tubo a 85°C durante una hora. Se añadieron 50 ml de acetato amónico 1 M, preparado por disolución de acetato amónico en agua MiliQ, ajustando el pH a 2 con ácido nítrico, al residuo frío y se agitó durante 16 horas a temperatura ambiente. La agitación comenzó nada más adicionar la solución extractante. El extracto se separó por centrifugación y el sobrenadante se decantó a un recipiente de plástico que se guardó para el posterior análisis (Ure, A.M., Quevauiller, P.H., Muntau, H., and Griepink, B., 1992). El residuo sólido fue secado para su posterior determinación por Difracción de Rayos X.

5.7.3.- Métodos analíticos de determinación de metales y condiciones de medida.

Para determinar los contenidos de metal (total y extraíbles) en las muestras de la fracción tierra fina (< 2 mm) se emplearon, según el contenido de analito en las muestras, las técnicas FAAS (Perkin-Elmer 1100B Atomic Absorción Spectrophotometer) con un sistema de inyección de flujo acoplado en el caso de los contenidos de metal total, y ETAAS (Unicam 929 AASpectrometer), que emplea un

sistema de atomización más eficaz a partir de suspensiones de polvo de muestra finamente dividido.

Los contenidos de plomo, cadmio y cinc de la fracción menor de cinco micras se determinaron utilizando las técnicas FAAS (Perkin-Elmer 1100B Atomic Absorción Spectrophotometer) y ETAAS (Unicam 929 AASpectrometer) cuando el analito se encontraba a nivel de traza. Los contenidos de arsénico fueron determinados mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con Generación de Hidruros (GH-AFS) empleando un equipo PSA Millenium Excalibur 10055. Las muestras fueron preparadas en HCl al 30 % y I⁻/AA (ácido ascórbico) al 2%. Como reductor se empleó NaBH₄ y Ar como gas portador.

Los contenidos de metal en las aguas de escorrentía fueron determinados mediante FAAS (Perkin-Elmer 1100B Atomic Absorción Spectrophotometer) y ETAAS (Unicam 929 AASpectrometer) según el contenido de analito presente en las muestras.

Para la determinación de los contenidos totales de metal así como para la de los contenidos de metal en las distintas extracciones simples se añadió un modificador de matriz. Para Cd y Pb se empleó NH₄H₂PO₄ al 10%; en el caso del As se utilizó Ni(NO₃)₂ al 10%.

En la determinación del contenido total de metales pesados se siguieron los procedimientos QA/QC (Quevauviller, 2002), empleando diferentes materiales de referencia certificados: NIST SRM 2711 Montana Soil, NIST SRM 2709 San Joaquín Soil, NCS DC 73319, NCS DC 73320, NCS DC 73321, NCS DC 73323, NCS DC 73324, NCS DC 73325, NRC PACS-1.

Tanto para los contenidos totales como para los solubles en agua, extraíbles en ácido nítrico a pH 1, citrato-ditionito y medio oxidante se ajustaron las condiciones

de los aparatos para cada elemento y las medidas se realizaron con la sensibilidad adecuada para cada caso.

Las condiciones de medida para cada elemento vienen recogidas en las tablas siguientes:

Condiciones experimentales y parámetros instrumentales.				
Elemento	Longitud de onda (nm)	Rendija (nm)	Calibración (ppm)	Caudal llama (l min⁻¹)
Pb	217.0	0.7	5-20	Aire 6.5-Acetileno 1.5
Cd	228.8	0.7	0.5-2	Aire 5.8-Acetileno 1.3
Zn	213.9	0.7	0.5-2	Aire 7.9-Acetileno 1.2
Fe	248.3	0.2	1-5	Aire 6.3-Acetileno 1.8

Tabla 5.4.- Condiciones experimentales y parámetros instrumentales de medida en AAS de llama.

Parámetro y/o condición	Pb	Cd	As
Longitud de onda (nm)	283.3	228.8	193.7
Anchura de la rendija (nm)	0.5	0.5	0.5
Corrección de fondo	D ₂	D ₂	Zeeman
Tipo de atomizador	Plataforma	Plataforma	Plataforma
Volumen de inyección (μl)	10	10	10
Calibración (μg l ⁻¹)	10-100	1-3	10-100

Tabla 5.5.- Parámetros y/o condiciones de medida en AAS por atomización electrotrémica.

Programa de calentamiento para Pb

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo mantenido (s)
1	200	20	10
2	600	20	15
3	1800	0	4
4	2700	0	3

Tabla 5.6.- Programa de calentamiento para Pb.

Programa de calentamiento para Cd

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo mantenido (s)
1	300	20	15
2	1700	0	4
3	2700	0	3

Tabla 5.7.- Programa de calentamiento para Cd.

Programa de calentamiento para As

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tiempo mantenido (s)
1	400	20	5
2	2300	0	3
3	2700	0	4

Tabla 5.8.- Programa de calentamiento para As.

PARÁMETRO Y/O CONDICIÓN	
Longitud de onda (nm)	197.3
Intensidad de corriente (primaria) (mA)	27..5
Intensidad de corriente (Boost) (mA)	35
Volumen de inyección (ml)	2
Tiempo de espera (s)	15
Tiempo de medida (s)	30
Tiempo de memoria (s)	30
Modo de medida	Altura de pico
Flujo Ar (ml min ⁻¹)	300
Calibración (µg l ⁻¹)	50-300

Tabla 5.9.- Condiciones experimentales y parámetros instrumentales para la determinación de As mediante GH-AFS.

5.8.- Caracterización química de las aguas de escorrentía.

Tras un episodio de lluvia se tomaron muestras de agua que fueron filtradas y almacenadas en recipientes de plástico hasta su posterior análisis.

Se determinaron pH, conductividad eléctrica, iones solubles (F⁻, Cl⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺) mediante cromatografía iónica y metales pesados (Zn, Pb, Cd) por Espectroscopia de Absorción Atómica de atomización con llama o electrotérmica en función de la concentración de analito presente en la muestra. El As fue determinado mediante Espectrometría de Fluorescencia Atómica con generación de hidruros (GH-AFS).

Para cada elemento se ajustaron las condiciones de los aparatos y las medidas se efectuaron con la sensibilidad adecuada en cada caso.

5.9.- Análisis estadístico.

5.9.1.- Estadística descriptiva.

Para la obtención de los valores máximos, mínimos, medias, medianas, desviaciones estándar y percentiles se empleó el programa MINITAB 14. Asimismo se utilizó este programa para crear los gráficos asociados a estos resultados.

Los diagramas de cajas son una representación gráfica de los descriptores no paramétricos. Los lados inferior y superior coinciden con los cuartiles inferior y superior, mientras que la línea central de la caja corresponde a la mediana. Los denominados “bigotes” corresponden a los valores extremos de la serie de datos que pueden considerarse todavía normales, y que son los que se alejan del cuartil más próximo en 1,5 veces el recorrido intercuartílico, como máximo. Los valores extremos, que quedan más allá de los bigotes vienen representados por aspas aisladas (Navarro, M. C., 2004).

5.9.2.- Análisis clasificatorio.

Se realizó con el mismo programa informático utilizado para obtener los resultados de la estadística descriptiva (MINITAB 14).

Se efectuó un análisis de conglomerados (“análisis cluster”) para determinar si los datos obtenidos se pueden relacionar de alguna forma significativa que nos conduzca a definir agrupamientos en las muestras ya que es un método para dividir un grupo de objetos en una serie de clases de manera que los objetos similares se encuentren en la misma clase (Miller, N. J. y Miller, J. C., 2002).

En análisis clasificatorio se construyen modelos capaces de pronosticar la pertenencia de un objeto a una categoría sobre la base de las características del objeto (Vidal, J., 2002). Dentro de estas técnicas, en el caso del análisis discriminante se emplea un algoritmo que busca funciones o vectores discriminantes, que son combinaciones lineales o cuadráticas de las variables manifiestas que maximizan la varianza entre categorías y minimizan las varianzas intracategorías.

En este caso, tanto en los residuos como en los suelos industriales contaminados, los datos obtenidos no definen agrupamientos en las muestras.

5.9.3.- Estadística multivariante.

Para realizar este tipo de análisis también se empleó el programa MINITAB 14 para windows.

El punto de partida de este análisis es el estudio de matrices triangulares formadas por coeficientes de correlación de Pearson de las variables estudiadas, que se obtienen dividiendo la covarianza entre el producto de las desviaciones típicas. De este modo las relaciones resultan más sencillas de interpretar ya que sólo pueden tomar los valores entre ± 1 (Sánchez et al., 1989) de manera que valores alejados de ± 1 , no necesariamente próximos a cero, indican variables no correlacionadas

(Navarro, M. C., 2004) . Dicho estudio nos permite comprobar si a partir de las relaciones entre ellas podemos explicar los resultados de una forma más clara y simplificada (Ato et al., 1990).