



Universidad de Valladolid

Facultad de Ciencias

TRABAJO FIN DE MÁSTER

Máster en Técnicas Avanzadas en Química

**Determinación y movilidad de metales tóxicos en residuos
del proceso de recuperación de restos mineros (jales)
de Zacatecas (México)**

Autora: Sheila González Manrique

Tutores: Rafael Pardo Almudí

M^a del Sol Vega Alegre



Universidad de Valladolid

Departamento de
Química Analítica

UVa

Rafael Pardo Almudí y M^a del Sol Vega Alegre, profesores del Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid, en relación con la SOLICITUD DE DEFENSA Y EVALUACIÓN DEL TRABAJO FIN DE MÁSTER según el Reglamento sobre la elaboración y evaluación del Trabajo Fin de Grado aprobado en Consejo de Gobierno de 3 de febrero de 2012 (BOCyL 20 de febrero de 2012), COMO TUTORES del trabajo “Determinación y movilidad de metales tóxicos en residuos del proceso de recuperación de restos mineros (jales) de Zacatecas (México)” realizado por Dña. SHEILA GONZÁLEZ MANRIQUE,

INFORMAN QUE:

Dicho trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Analítica de la Universidad de Valladolid bajo mi supervisión. El trabajo tiene como fin caracterizar residuos (jales) procedentes de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), respecto de sus contenidos totales y movilizables (pseudo-totales) en diferentes metales tóxicos. Las muestras, hasta un total de diecinueve, nos fueron facilitadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, que ha participado activamente en el seguimiento del trabajo. Durante el mismo, la alumna ha procedido a la caracterización cristalográfica de las muestras mediante Difracción de Rayos X y a la determinación de los contenidos totales mediante Fluorescencia de Rayos X. Asimismo, ha puesto a punto y validado el protocolo de determinación de los contenidos pseudo-totales (norma US-EPA 3051) y del fraccionamiento químico B.C.R. en las muestras de residuos por medio de los correspondientes Materiales de Referencia Certificados. Las determinaciones de los metales en los extractos, fueron llevadas a cabo por medio de espectroscopía ICP-OES, que fue asimismo optimizada y validada. Los resultados generados, se han estudiado por medio de procedimientos quimiométricos multivariantes, Análisis en Componentes Principales clásico y n-way y Análisis de Conglomerados, con objeto de encontrar relaciones entre los comportamientos de las muestras y de los metales analizados.

La alumna SHEILA GONZÁLEZ MANRIQUE ha realizado el trabajo satisfactoriamente y con dedicación, demostrando poseer una gran cualificación y capacidad de trabajo y de análisis. Considero que tanto el tema del trabajo como los aspectos científicos desarrollados en el mismo reúnen las condiciones para ser defendidos, ante la correspondiente Comisión Evaluadora, como Trabajo Fin de Máster, por lo que AUTORIZAMOS a la alumna a proceder a su defensa.

Valladolid 26 de junio de 2015

Fdo. Rafael Pardo Almudí

Fdo: M^a del Sol Vega Alegre

UVa

A mis padres y amigos por su apoyo incondicional en todo momento.

AGRADECIMIENTOS:

En primer lugar, me gustaría agradecer enormemente a mis tutores Rafael Pardo Almudí y M^a del Sol Vega Alegre por toda la ayuda prestada en la realización de este Trabajo Fin de Máster y su dedicación en este año.

En especial, agradecer a la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, quién planteó el problema y proporcionó las muestras para realizar su análisis. Sin ella este Trabajo no podría haberse llevado a cabo.

También agradecer al Departamento de Química Analítica por permitirme realizar la parte experimental de este Trabajo en sus laboratorios. Especialmente agradecer a Paco de la Rosa y Charo Gómez su ayuda en todo lo que he necesitado, y sus consejos de cómo trabajar en un laboratorio.

Agradecer al Laboratorio de Técnicas Instrumentales de la Universidad de Valladolid permitirme utilizar sus instalaciones y equipos, en especial a Salvador Azpeleta, Begoña Ribón y Marta Hernández, sin cuya ayuda no podría haber llevado a cabo el análisis de las muestras, fundamental en la realización del Trabajo.

Por último, pero no menos importante, agradecer a mis padres y amigos (en especial a Silvia Valverde) por sus consejos y apoyo incondicional durante la realización de este trabajo.

Muchas gracias a todos los que de una forma u otra habéis participado tanto en mi formación como química, así como en mi crecimiento como persona.

RESUMEN

Los residuos (Jales) de la producción de plata colonial mediante la técnica de fusión, que se utilizó ampliamente en Zacatecas (México) hasta 1820, fueron dispersados por los ríos de la región y depositados en las zonas bajas de terrenos utilizados para cultivos y ganadería. A partir de 1920, comenzaron las actividades de procesamiento para recuperar los metales preciosos aún presentes en dichos suelos, en base a su lixiviación con tiosulfato de calcio y la posterior recuperación de la plata y el mercurio del lixiviado por reducción con cobre metálico. Debido a la baja eficacia de la etapa inicial de lixiviación, se espera que los sólidos procesados puedan contener todavía concentraciones relativamente altas de mercurio, plata, plomo y otros elementos químicos peligrosos. Estos residuos se almacenan en montículos dentro de las plantas de tratamiento, por lo general sin mayor control, por lo que existe un riesgo ambiental no despreciable de la población de los pueblos cercanos.

En este proyecto se presentan los resultados obtenidos al evaluar la estabilidad química y la seguridad ambiental de los residuos de un montículo de almacenamiento de una planta de procesado ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México). Las muestras se recogieron en dos cortes del montículo a diferentes profundidades, desde 1 a 10 m en intervalos de 1 metro, que se corresponden con la actividad desarrollada durante los últimos 10 años. Las 19 muestras se caracterizaron inicialmente por Difracción de rayos X (DRX), encontrando en todos los casos una composición mineralógica uniforme, en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasa.

Los elementos investigados fueron Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn. Sus contenidos totales fueron determinados mediante Fluorescencia de rayos X (FRX). Los niveles de Ag y Cd oscilaron entre 20-50 mg/kg; As, Cr y Ni entre 150-250 mg/kg; Cu entre 600-700 mg/kg, mientras que Pb y Zn lo hicieron entre 2000-4000 mg/kg.

El riesgo ambiental real de un residuo sólido contaminado con elementos tóxicos no sólo depende de las concentraciones totales de metal, sino también en su movilidad o disponibilidad, por lo general evaluado por fraccionamiento químico. El total de las concentraciones disponibles (o pseudo-totales) de los elementos, puede estimarse a partir de una sola extracción del residuo con HNO₃/HCl concentrado (norma US-EPA-3051a) determinándolos en los extractos por ICP-OES. Los porcentajes de elementos pseudo-totales oscilaron entre un 40 a 80% para todos los metales, con excepción de Cd (100%).

Los resultados analíticos obtenidos se interpretaron mediante técnicas quimiométricas multivariantes: Análisis en Componentes Principales (PCA) y Análisis de Conglomerados, lo que permitió separar la información debido a las muestras de la que corresponde a los elementos químicos. Mientras que no se encontró un patrón definido para las muestras, se encontraron tres asociaciones de elementos diferentes para ambas concentraciones totales y pseudo-totales: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn y Cr-Ni.

Por último, se aplicó el procedimiento de fraccionamiento químico secuencial BCR a las tres muestras más superficiales de cada corte. Este procedimiento permite la distribución de las concentraciones totales disponibles en cuatro fracciones de disponibilidad decreciente, que se corresponden con los elementos unidos a (i) fases intercambiables y carbonatos, (ii) óxidos-hidróxidos de hierro/manganeso, (iii) materia orgánica y sulfuros y (iv) fracción residual no movilizable. Mediante el uso de técnicas multivariantes como las aplicadas con anterioridad, se encontró que los elementos Cd-Cu-Zn-Pb se asocian fundamentalmente a las fracciones 1 y 2,

mientras que Ag-As- Cr-Ni se asocian mayoritariamente con la fracción residual. El uso de técnicas n-way confirmó estas asociaciones a través de un modelo Tucker3 [1 2 2], que indica además que las muestras tienen un único comportamiento con respecto al fraccionamiento de los elementos estudiados, que no parece estar relacionado con su ubicación espacial.

ABSTRACT

The wastes (jales) from the colonial silver production by the amalgamation technique, extensively used in Zacatecas (Mexico) until 1820, were dispersed by the rivers of the region and deposited in low-lying areas used for crops and livestock farming. From 1920 onwards, there have been tailing-processing activities to recover precious metals from these soils, based on their lixiviation with calcium thiosulfate and the subsequent recovery of silver and mercury in the lixivate by reduction with metallic copper. Because of the low efficiency of the initial lixiviation step, the processed solids are expected to still contain relatively high concentrations of mercury, silver, lead and other dangerous chemical elements. These waste is stored in mounds within the treatment plant, usually without further control, therefore there is a non-negligible environmental risk to the nearby towns population.

In this project, the results of a survey carried out to assess the chemical stability and environmental safety of the residues from the storing mound of a treatment plant located in Tacoaleche (valley of Zacatecas, Mexico), are presented. Samples were collected in two cuts of the mound at different depths, ranging from 1 to 10 m, in 1-meter intervals, and closely corresponding to the activity in the last 10 years. The 19 samples were initially characterized by X-Ray Diffractometry (DRX), finding in all cases a mineralogical uniform composition, based upon the highest presence of quartz and plagioclases.

The investigated elements were Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb and Zn, this were measured by X-Ray Fluorescence (XRF). The amount of Ag and Cd ranged between 20-50 mg/kg; As, Cr and Ni between 150-250 mg/kg; Cu between 600-700 mg/kg whereas Pb and Zn were around 2000-4000 mg/kg.

The actual environmental risk of a solid residue polluted with toxic elements depends not only on the total metal concentrations, but also on their mobility or availability, usually evaluated by chemical fractionation. The total available (or pseudo-total) concentrations of the elements can be estimated after a single extraction of the residue with concentrated HNO_3/HCl (US-EPA 3051a norm) followed by their determination in the extracts by ICP-OES. The were found percentages of pseudo-total elements ranged between 40-80 % for all metals, with the exception of Cd (100%).

The analytical results were interpretate by multivariate statistical techniques: Hierarchical Clustering and Principal Component Analysis (PCA), which allowed to separate the information due to the samples from that corresponding to the chemical elements. Whereas no definite pattern was found for the samples, three different element associations were found for both total and pseudo-total concentrations: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn and Cr-Ni.

Finally, the BCR sequential fractionation procedure was applied to the three more superficial samples at mound cut. This procedure allows distributing the total available concentrations into four fractions with decreasing availability, corresponding to elements link to (i) exchangeable and carbonate phases, (ii) iron/manganese oxide and hydroxide phases, (iii) organic and sulphide phases and (iv) non-movilizable residual fraction. By using multivariate techniques as above, it was found that elements Cd-Cu-Pb-Zn were associated to 1 and 2 fractions, whereas Ag-As-Cr-Ni were bonded to the residual fraction. The use of n-way PCA techniques confirmed these associations through a Tucker3 [2 2 1] model, that also showed that

the samples have an almost common behavior regarding the fractionation of these elements, unrelated to their spatial location in the mound.

Índice

1	INTRODUCCIÓN	1
1.1	Proceso de beneficio de los jales	3
1.2	Peligrosidad ambiental de los jales	5
1.3	Técnicas analíticas	10
1.3.1	Difracción de rayos X DRX.....	10
1.3.2	Fluorescencia de rayos X RX	12
1.3.3	ICP-OES.....	13
1.4	Técnicas quimiométricas	15
1.4.1	Análisis en Componentes Principales.....	15
1.4.2	Análisis de Conglomerados	17
1.4.3	Métodos N-way.....	19
1.5	Área de estudio.....	20
2	OBJETIVOS	23
3	MATERIALES Y MÉTODOS	27
3.1	Zona de muestreo	29
3.2	Procedimiento de muestreo	29
3.3	Procedimientos analíticos.....	31
3.3.1	Caracterización de las muestras mediante DRX.....	31
3.3.2	Determinación de contenidos totales mediante FRX.....	32
3.3.3	Determinación de contenidos pseudo-totales	34
3.3.4	Determinación de los elementos mediante ICP-OES	37
3.3.5	Fraccionamiento químico B.C.R.	40
3.3.6	Validación de los procedimientos.....	44
3.3.7	Herramientas informáticas.....	45
4	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	47
4.1	Caracterización de las muestras	49
4.2	Contenidos totales.....	51
4.2.1	Análisis estadístico univariante	51
4.2.2	Análisis en Componentes Principales	53
4.2.3	Análisis de Conglomerados	58
4.3	Contenidos pseudo-totales.....	59
4.3.1	Evaluación de la peligrosidad medioambiental	59
4.3.2	Análisis estadístico univariante	61
4.3.3	Análisis en Componentes Principales	62
4.3.4	Análisis de Conglomerados.....	67
4.4	Fraccionamiento químico.....	68
4.4.1	Fraccionamiento medio.....	69
4.4.2	Análisis en Componentes Principales.....	70
4.4.3	Análisis de Conglomerados.....	72
4.4.4	Métodos n-way.....	74
5	CONCLUSIONES	83
6	BIBLIOGRAFÍA	87

Capítulo 1
INTRODUCCIÓN

1.1.- Proceso de beneficio de los jales

Se entiende por proceso de beneficio de jales al proceso mediante el cual estos son tratados para la extracción de metales preciosos (oro, plata, mercurio y otros metales con valor comercial) para su posterior comercialización (Ojeda C. et al, 2006).

Los jales de amalgamación en Zacatecas se han beneficiado desde los años veinte mediante el proceso de lixiviación con tiosulfato de calcio, que se ha mantenido sin cambios debido sobre todo a que los conocimientos sobre el mismo se han transmitido de generación en generación. Para adquirir los jales, cada empresa beneficiadora lleva a cabo una selección de terrenos, basándose en estudios topográficos y en la observación *in-situ* de lugares con depósitos de jales, localizando diferentes puntos que por sus características geográficas parecen indicar la presencia de metales en el suelo. Posteriormente se lleva a cabo un muestreo y en función del resultado de los análisis del contenido en plata (ley) se decide si el terreno es económicamente rentable para su beneficio. En caso positivo, el terreno es comprado o alquilado, según el acuerdo al que se llegue con el dueño (generalmente un agricultor), recogiendo los jales y comprometiéndose la empresa a devolver después el terreno apto para su posterior uso (generalmente para el cultivo).

1.2.1.- Descripción general del proceso

El proceso de beneficio de jales aparece en el Diagrama 1 y se describe a continuación:

1. Extracción de los jales de terrenos de cultivo para ser transportados a la planta beneficiadora donde se colocan en piletas.
2. Tratamiento durante quince días de los jales en las piletas con una disolución de tiosulfato de calcio para extraer los metales (oro y plata principalmente).
3. Lavado posterior de los jales con agua para recuperar la mayor cantidad de metales posible.
4. Mezclado de todos los extractos y aguas de lavado en un tanque de igualación formando "la solución promedio" proveniente de todas las piletas.
5. Los jales beneficiados se retiran de las piletas conforme estas van terminando su proceso de lixiviación y se almacenan en montículos. El proceso de llenado y vaciado es continuo.
6. La disolución promedio se trata con chatarra de cobre produciéndose mediante reducción química la deposición de los metales (mercurio y plata) sobre la superficie de la chatarra.
7. La disolución que se obtiene a la salida de las baterías de cobre se combina con la disolución de tiosulfato de calcio recién preparada y se recircula nuevamente a las piletas.
8. La chatarra de cobre con metales depositados en su superficie (o valores) se lava con tiosulfato de calcio y se regresa a las baterías de cobre.
9. La suspensión de valores se lleva a un tanque de sedimentación para separar los metales sólidos. El precipitado se guarda y la solución se mezcla con la baterías para ser recirculada.
10. Finalmente, se recolecta el precipitado del fondo del tanque de sedimentación y se coloca en costales para ser después secado y destilar el mercurio. Éste se condensa en una cámara sellada, mientras que la mezcla de metales preciosos (principalmente plata) permanece en los costales. Tanto la plata como el mercurio se comercializan posteriormente.

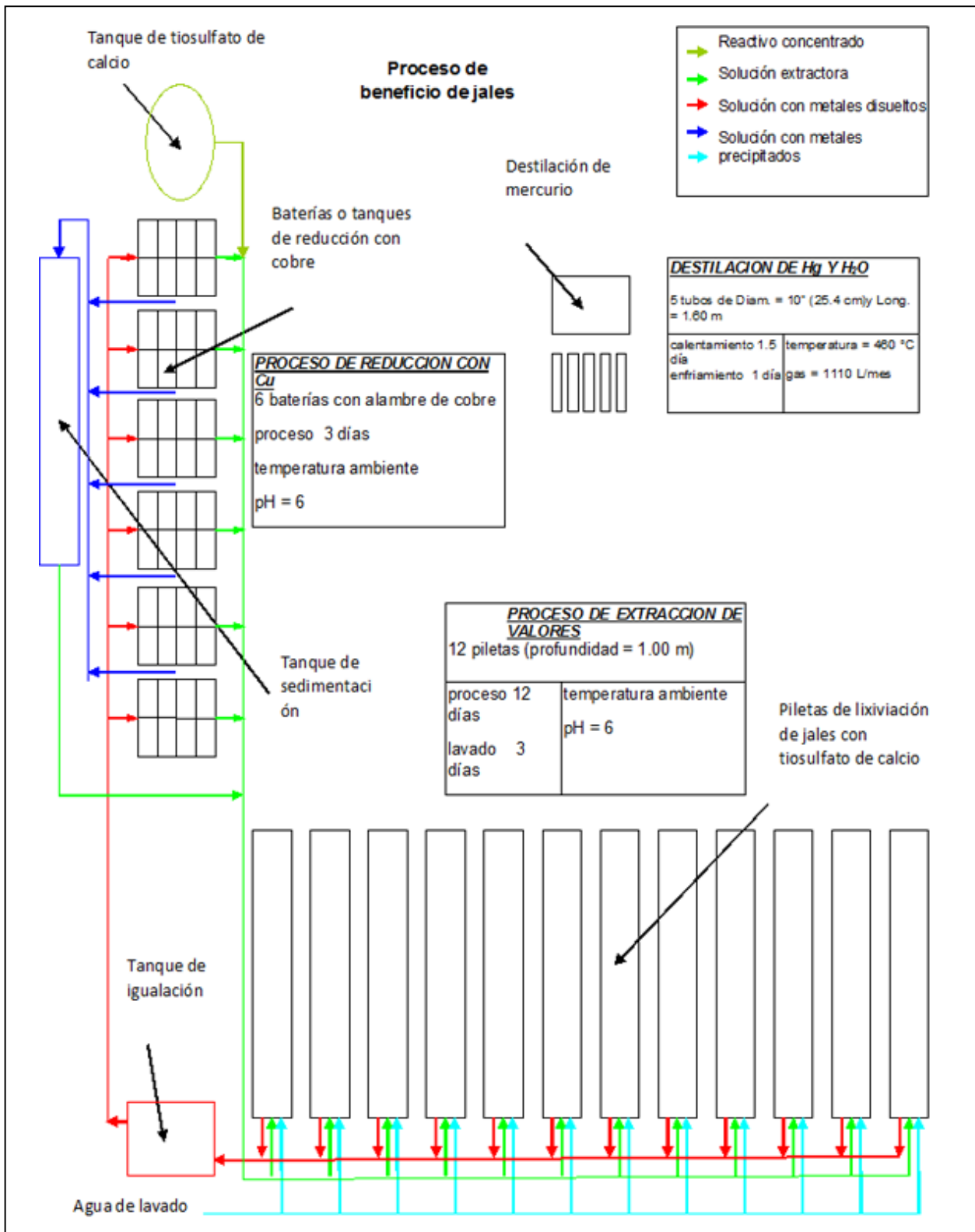


Diagrama 1

1.2.- Peligrosidad ambiental de los jales

Debido a la baja eficacia de la etapa inicial de lixiviación con tiosulfato cálcico, se espera que los sólidos procesados contengan todavía concentraciones relativamente altas de Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Hg y otros elementos químicos peligrosos (Johnson, 1999). Estos residuos se almacenan en montículos dentro de la planta de tratamiento, por lo general sin mayor control, por lo que existe un riesgo ambiental considerable de la población de los pueblos cercanos.

Ciertos elementos traza y metales, como los anteriores, constituyen un grupo de elementos conocidos como metales pesados (Duffus, 2002; Hodson, 2004; Pardo, 2010) o metales tóxicos, ubicuos en la corteza terrestre y en el medio natural y que se asocian con efectos negativos en los campos medioambiental y sanitario. Todos ellos forman un grupo muy peligroso de contaminantes medioambientales debido a sus características tóxicas y acumulativas (Härup, 2003; Cruz-Guzmán Alcalá, 2007; Kabata-Pendias, 2011; Alloway 2013): no son biodegradables y tienen unos periodos muy grandes de semi-eliminación de los seres vivos. Participan en ciclos biogeoquímicos globales, circulando por los diversos compartimentos medioambientales hasta llegar a los seres humanos, a través de la cadena alimentaria, pudiendo tener efectos significativos a largo plazo sobre la salud. Mientras que algunos procesos naturales (erupciones volcánicas, incendios...) constituyen una fuente relevante de dichos elementos en el medioambiente, el problema está en las aportaciones por acción antropogénica, tales como la actividad industrial (que es nuestro caso) y algunas actividades agrícolas: abonado con residuos urbanos, aguas residuales, residuos ganaderos, etc.

Los suelos, los residuos y los sedimentos fluviales y marinos pueden actuar como reservorios temporales, de los cuales los metales tóxicos pueden ser removilizados y liberados al medio-ambiente (Chabukdhara y Nema, 2012). Por este motivo, para estos elementos, se debe considerar como riesgo ambiental tanto su concentración total como la movilidad de los mismos (Ebdon et al, 2001; Yan et al, 2007; Pardo et al, 2008; Loureiro S. 2005; Santos et al, 2013).

La caracterización y concentración total de elementos traza y metales pesados en muestras medioambientes sólidas, tales como suelos, residuos o sedimentos, se evalúan mediante el empleo de técnicas de rayos X (Manceau et al, 2004; Martín F. et al 2010; Marguí E. 2011), incluyendo aquella fracción de los mismos, que forma parte del retículo cristalino o está en forma de un compuesto muy insoluble, difícilmente movilizable. La Difracción de rayos X, nos permite caracterizar y obtener información detallada acerca de la estructura cristalográfica, para identificar las fases presentes de forma cualitativa y semicuantitativa; en cambio la Fluorescencia de rayos X, nos permite conocer el contenido o la concentración total de todos los metales pesados.

Por el contrario, los denominados contenidos pseudo-totales muestran el contenido máximo potencialmente movilizable o disponible a largo plazo o en condiciones medioambientales extremas (Sierra et al, 2007; Rao et al, 2008), y que es por tanto capaz de circular con mayor facilidad por los compartimentos medioambientales y la cadena trófica y llegar en último término al hombre. Permiten por lo tanto, conocer de una manera más realista el máximo riesgo medioambiental. El procedimiento más utilizado es el tratamiento, ayudado con microondas, de la muestra sólida con ácidos nítrico y clorhídrico concentrados que es la base de la denominada norma EPA-3051a (USEPA, 1994). Dicho procedimiento ha sido adoptado por

muchos países e incluso en nuestra comunidad autónoma de Castilla y León (UTE SINAE-ITSEMAP AMBIENTAL, 1999) y cuenta además con el suficiente número y variedad de materiales de referencia certificados, como para poder ser validado con perfectas garantías.

Debido a que los jales están expuestos a la intemperie, los minerales que contienen pueden ser afectados por diferentes procesos, como reacciones de óxido-reducción, de ácido base, hidrólisis, adsorción-desorción, etc., que pueden modificar la movilidad, biodisponibilidad y toxicidad de los metales contenidos, derivando en su liberación y subsecuente acumulación e infiltración. La movilidad de los metales es afectada por diversos parámetros fisicoquímicos, especialmente por el pH, salinidad, textura, capacidad de intercambio catiónico, potencial redox y composición mineralógica. De acuerdo con la Norma Oficial Mexicana NOM-141-SEMARNAT-2003, la peligrosidad de un jal aumenta en función del incremento en el potencial de lixiviación de metales o de elementos tóxicos solubles en agua (Ramos-Arroyo y Siebe-Grabach, 2006; Martín-Romero et al, 2008, Navarro y Martínez, 2008; Rodríguez et al, 2009; René Y. et al, 2006, 2004 y 2007).

La presencia de concentraciones elevadas de metales en jales mineros no implica que representen un riesgo potencial para el ambiente y la población, ya que se requiere que estos metales estén en fracciones disponibles para que puedan moverse, lixivarse y contaminar otros medios abióticos o para ser absorbidos por los organismos vivos (biodisponibilidad). Para estimar la movilidad y el potencial de lixiviación de los metales, es necesario determinar la distribución de sus especies químicas entre fracciones de distinta naturaleza fisicoquímica, o bien su asociación con los distintos constituyentes del suelo. A esta distribución se le ha denominado fraccionamiento y se ha comprobado que tiene una relación directa con el comportamiento geoquímico y la movilidad de los metales en condiciones naturales, dado que los procedimientos de extracción secuencial proporcionan información cualitativa que permite realizar predicciones de la movilización, transporte y el posible riesgo de biodisponibilidad de metales pesados (Ramos. M. et al 2012, Carrillo. A et al 2003 y 2014; Coelho P. et al 2007, Li CX. et al 2014, Clevenger, 1990; Nirel y Morel, 1990; López-Julián y Mandado-Collado, 2002; García-Meza et al., 2006). La extracción secuencial con agentes químicos selectivos ha sido utilizada para estudiar el fraccionamiento de metales en sedimentos y suelos (Tessier et al., 1979; Land et al., 2002; García-Rico et al, 2004; Gutiérrez-Ruiz et al, 2007; Liu et al, 2010), lodos residuales y biosólidos (Brunori et al, 2005; González-Flores et al, 2009) y jales mineros (Cleverger, 1990; Méndez y Armienta, 2003; Sung-Ahn et al, 2005; García-Meza et al, 2006; Anju et al, 2010; Figueroa et al, 2010). Cuando los metales se encuentran unidos fuertemente a una fracción química (fracción residual), su estabilidad es muy alta y su conversión a formas solubles requiere condiciones ambientales muy drásticas, que normalmente no ocurren en la naturaleza. Si la mayor proporción de los metales se encuentra en esta fracción residual, implica una muy baja movilidad y en consecuencia se reduce el riesgo de biodisponibilidad y toxicidad (Tessier et al, 1979; Pérez-Cid et al, 1999; Sauquillo et al, 2003, Brunori et al, 2005; Pérez-González, 2005, González-Flores et al, 2009).

El fraccionamiento químico se basa en una extracción/lixiviación cuyo fundamento de empleo, es que la toxicidad y movilidad de los elementos tóxicos en muestras sólidas dependen, no solo de su especie química concreta sino también de su forma de asociación al sólido: adsorbido superficialmente, precipitado dentro de minerales primarios o secundarios, complejoado por ligandos orgánicos, etc. (Gleyzes, 2000). Por tanto, los cambios de condiciones

medioambientales, tales como el pH, el potencial red-ox o el aumento de la concentración de ligandos orgánicos, pueden originar la removilización del metal tóxico de la fase sólida a la líquida y favorecer la contaminación de las aguas cercanas y por tanto su circulación en el ciclo biogeoquímico global. Por tanto, la identificación de los puntos y fases principales de asociación de dichos elementos en suelos, residuos y sedimentos nos ayudará a comprender los procesos geoquímicos subyacentes y a evaluar el potencial de removilización y los riesgos medioambientales que se corren (Sutherland et al, 2000).

La extracción/lixiviación se lleva a cabo mediante el tratamiento de la muestra medioambiental sólida con una disolución extractante conteniendo uno o varios reactivos químicos. El proceso puede hacerse en un solo paso (*single extraction procedures*) o en varios (*sequential extraction procedures*). La utilización de un único (*single*) extractante tiene la ventaja en principio de que al menos en teoría se puede conseguir mediante la adecuada elección del reactivo químico, extraer una determinada especie, fase o forma de asociación con el sólido. Entre las fases y fracciones universalmente reconocidas están (Rao et al, 2008):

- *Fracción intercambiable adsorbida inespecíficamente.* Incluye metales retenidos superficialmente por interacciones electrostáticas débiles, que pueden ser removilizados fácilmente por cambios en las concentraciones de K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} o NH_4^+ o el pH del líquido circundante.
- *Fracción intercambiable adsorbida específicamente.* Incluye elementos ligados por fuerzas covalentes y que no son desplazados por K^+ o Ca^{2+} , pero sí por Pb^{2+} o Cu^{2+} , que se emplean para su determinación.
- *Fracción complejada orgánicamente.* Incluye metales procedentes de procesos de complejamiento/bioacumulación. Su determinación se efectúa por oxidación de los complejantes en dos pasos (i) peróxido de hidrógeno y (ii) acetato amónico, lo que implica que también se determinan metales ligados a fases sulfuradas. En la naturaleza, este proceso se lleva a cabo por aumento del potencial red-ox, por oxidación natural o por degradación bacteriana.
- *Fase carbonatada (fracción asociada a carbonatos).* Fase muy sensible a cambios ambientales naturales que impliquen aumento de la acidez. Los metales ligados se determinan mediante utilización de extractantes ácidos a pH no muy extremo.
- *Fracción asociada a óxidos hidratados de hierro y manganeso.* Estos óxidos conforman uno de los sumideros más habituales para acumular metales tóxicos, y operan por varios mecanismos: coprecipitación, adsorción, complejamiento superficial, intercambio iónico o incorporación al retículo cristalino. Los metales ligados suelen determinarse por medio de reductores de fuerza media como la hidroxilamina, ditionito, citrato y oxalato.

La Tabla 1 presenta un resumen de las fases y los reactivos más utilizados (Ure et al, 1993). Una relación más exhaustiva puede encontrarse en Rao et al (2008). La utilización de extractantes únicos (*single extractants*) como los propuestos en la Tabla 1, presenta en principio la ventaja de que se puede liberar una fase o fracción específica. Sin embargo, esto no es estrictamente cierto (Rao et al, 2008) ya que un extractante dado puede en principio movilizar mayoritariamente una fase, pero simultáneamente será capaz de liberar fracciones o fases retenidas con menos fuerza. Este tipo de extracciones/lixivitaciones con un único extractante se

Tabla 1.- Resumen de fracciones y reactivos

Fracción	Reactivo y concentración
Fracciones intercambiables	KNO ₃ 0,1 mol /L MgCl ₂ 1 mol /L CaCl ₂ 0,05 mol /L Ca(NO ₃) ₂ 0,1 mol /L NH ₄ OAc 1 mol /L pH_7
Fase carbonatada (fracción asociada a carbonatos)	HOAc 0,5 mol /L HOAc:NaOAc 1 mol /L pH 5
Fracción asociada a óxidos hidratados de hierro y manganeso	NH ₂ OH, HCl 0,04 mol /L en medio acético o nítrico Oxalato amónico Ditionito Sódico + Citrato sódico + Bicarbonato sódico (DCB)
Fracción complejada orgánicamente	H ₂ O ₂ NaOCl

usan en muchos casos en investigaciones de tipo más agroquímico, en los que se puede correlacionar el contenido lixiviado con otros parámetros propios de los vegetales estudiados.

La información obtenida a partir de la extracción/lixiviación con reactivos apropiados a las diferentes fases o fracciones, puede ser aumentada mediante la combinación de una serie de ellos, en un esquema secuencial de extracción/lixiviación conocido como fraccionamiento químico, en el cual el residuo de la primera extracción es empleado como material para la segunda y así sucesivamente. El orden de aplicación de los diferentes reactivos se elige de tal forma que su agresividad o reactividad química vaya aumentando, liberándose así en primer lugar los metales asociados a las fases o fracciones menos retenidas y que presentan por tanto un mayor riesgo medioambiental por su mayor disponibilidad. Según va avanzando el proceso de fraccionamiento, los metales lixiviados presentan una menor disponibilidad y una menor peligrosidad, hasta llegar a fracciones que contienen metales prácticamente inmovilizables (Rao et al, 2008; Okoro et al, 2012).

El primer esquema que fue aceptado por la comunidad científica, fue el propuesto por Tessier et al (1979), que utilizaba cuatro reactivos (a) cloruro magnésico a pH=7, (b) disolución reguladora ácido acético/acetato de pH=5, (c) clorhidrato de hidroxilamina en medio ácido acético a pH=2 y (d) peróxido de hidrógeno en medio nítrico, seguido de acetato amónico, obteniéndose cuatro fracciones que corresponden de forma aproximada a los metales (a) intercambiables, (b) asociados a carbonatos, (c) asociados a óxidos reducibles de Fe y Mn y (d) asociados a Materia Orgánica y sulfuros. Unos años más tarde apareció una modificación (Kersten y Förstner, 1986) que utilizaba cinco reactivos y originaba por tanto cinco fases, al dividir la fracción (c) de Tessier en dos, conteniendo los metales asociados a óxidos 'fácilmente' o 'moderadamente' reducibles, respectivamente. Ambos esquemas fueron utilizados durante una serie de años, en los que se pusieron de manifiesto algunas carencias, particularmente la falta de concreción de algunos

parámetros operacionales, tales como las concentraciones, los tiempos de extracción o la falta de Materiales de Referencia Certificados.

Con objeto de enfocar el problema de la extracción de elementos traza en suelos, residuos y sedimentos, el *Bureau Communautaire de Référence* (B.C.R.), hoy denominado *Standards, Measurements and Testing Program* (S.M.T.P.) de la Unión Europea, comenzó en 1987 una serie de programas de estudio para la armonización de procedimientos de extracción única o secuencial de metales tóxicos en suelos y sedimentos. En 1992, durante una reunión celebrada en Sitges (Barcelona) un grupo de expertos propuso un procedimiento de extracción secuencial que incluye tres pasos y emplea por tanto tres reactivos (Ure et al, 1993): (a) ácido acético, (b) clorhidrato de hidroxilamina y (c) peróxido de hidrógeno, obteniéndose tres fracciones que corresponden de forma aproximada a los metales (a) extraíbles y asociados a carbonatos, (b) asociados a óxidos reducibles de Fe y Mn y (c) asociados a Materia Orgánica y sulfuros, a la vez que daba una serie de recomendaciones prácticas sobre reactivos, matrices analíticas y problemas producidos después de la extracción (Griepink, 1993; Quevauviller et al, 1993). El procedimiento inicial (Ure et al, 1993) fue comprobado, estudiado y validado y sufrió algunas modificaciones hasta alcanzar su forma final (Ure et al, 1999; Rauret et al, 2000) que presenta algunas modificaciones respecto del primitivo en el tratamiento de la Fracción 2. La Tabla 2 presenta un esquema del procedimiento B.C.R. (su denominación informal) en su forma actual, adaptado de Mossop y Davidson (2003) que hacen un estudio comparativo de ambas versiones.

No incluida en el procedimiento B.C.R., está la denominada fracción 'Residual' que puede obtenerse tratando el residuo procedente de la obtención de la Fracción 3 con agua regia (Rauret et al, 2000) o bien por diferencia, restando la suma de las fracciones 1, 2 y 3 del contenido pseudo-total obtenido en una muestra aparte.

El procedimiento B.C.R. se ha venido utilizando a lo largo de estos últimos años, aplicándolo a diferentes matrices medioambientales, suelos (Davidson et al, 1998; Madrid et al, 2007; Pueyo et al, 2008; Pardo et al, 2008), sedimentos (Tokalioğlu et al, 2000; Guevara et al, 2004; Kartal et al, 2006; Alomary and Belhadj, 2007), residuos urbanos e industriales (Pardo et al, 2013; Li et al, 2014), suelos vegetales (Kubová, 2008).

Tabla 2.- Resumen esquemático del procedimiento B.C.R.

Fracción	Denominación	Fracciones extraídas	Reactivo
1	Intercambiable y soluble en agua y en ácido	Fracciones, solubles, intercambiables y asociadas a carbonatos	Ácido acético 0,11 M
2	Reducible	Fracción asociada a óxidos hidratados de hierro y manganeso	Clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M a pH 1,5
3	Oxidable	Fracción asociada a materia orgánica y sulfuros	Peróxido de hidrógeno seguido de acetato amónico 1,0 M a pH 2

1.3.- Técnicas analíticas

1.3.1.- Difracción de rayos X (DRX)

En esta técnica la interacción entre el vector eléctrico de la radiación X y los electrones de la materia que atraviesa da lugar a una dispersión. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno ordenado de un cristal, tienen lugar interferencias (tanto constructivas como destructivas) entre los rayos dispersados, ya que las distancias entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación. El resultado es la difracción.

Cuando un haz de rayos X choca contra la superficie de un cristal formando un ángulo θ , una porción del haz es dispersada por la capa de átomos de la superficie. La porción no dispersada del haz penetra en la segunda capa de átomos donde, de nuevo, una fracción es dispersada y la que queda pasa a la tercera capa (Figura 1). El efecto acumulativo de esta dispersión producida por los centros regularmente espaciados del cristal es la difracción del haz, de la misma forma que la radiación visible se difracta en una red de reflexión. Los requisitos para la difracción de rayos X son:

- Que el espaciado entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación.
- Que los centros de dispersión estén distribuidos en el espacio de una manera muy regular.

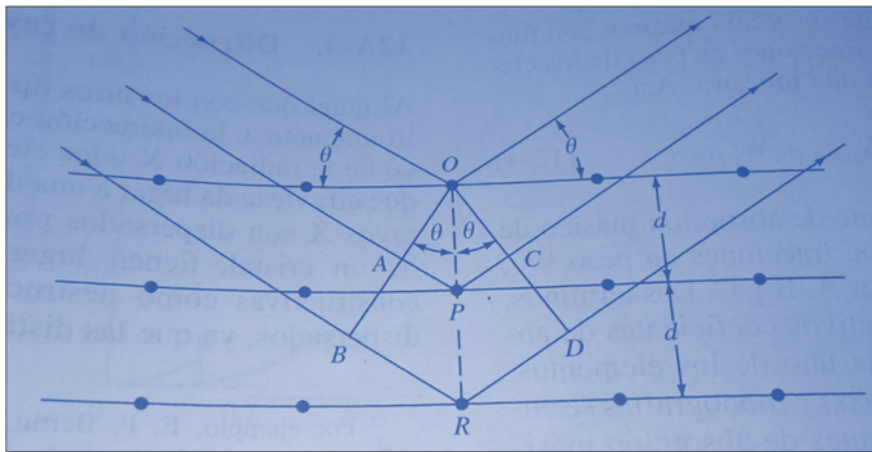


Figura 1. Difracción de rayos X producida por un cristal (Skoog et al,2010)

En 1912, W. L. Bragg trató la difracción de rayos X por cristales como muestra la Figura 1. En este caso, un haz estrecho de radiación choca contra la superficie del cristal formando un ángulo θ ; la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción de la radiación con los átomos localizados en O, P y R. Si la distancia:

$$AP + PC = n\lambda \quad (1)$$

donde n es un número entero, la radiación dispersada estará en fase en OCD y el cristal parecerá reflejar la radiación X. Pero:

$$AP = PC = d \operatorname{sen} \theta \quad (2)$$

donde d es la distancia interplanar del cristal. Así, se puede escribir que las condiciones para que tenga lugar una interferencia constructiva del haz que forma un ángulo θ con la superficie del cristal, son:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (3)$$

La ecuación (3) se llama Ecuación de Bragg y es de gran importancia. Hay que señalar que los rayos X son reflejados por el cristal sólo si el ángulo de incidencia satisface la condición:

$$\operatorname{sen} \theta = \frac{n\lambda}{2d}$$

Para todos los demás ángulos, tienen lugar interferencias destructivas.

Los componentes de los instrumentos que se usan en difracción de rayos X, incluyen:

- **Tubo de rayos X:** Es la fuente de trabajo más habitual en esta técnica (Figura 2). Usa circuitos separados para calentar el filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco. El circuito de calentamiento controla la intensidad de los rayos X emitidos mientras que el potencial de aceleración determina su energía o longitud de onda. Para el trabajo cuantitativo, se deben controlar intensidades y potenciales en porcentajes de variación inferiores al 0,1 por 100. La producción de rayos X es un proceso poco eficaz, con menos del uno por ciento de la potencia eléctrica convertida en radiante y con la restante disipada como calor. Por ello se utiliza agua para refrigerar, aunque actualmente se puede reducir la potencia debido a la mayor sensibilidad de los modernos detectores de rayos X.

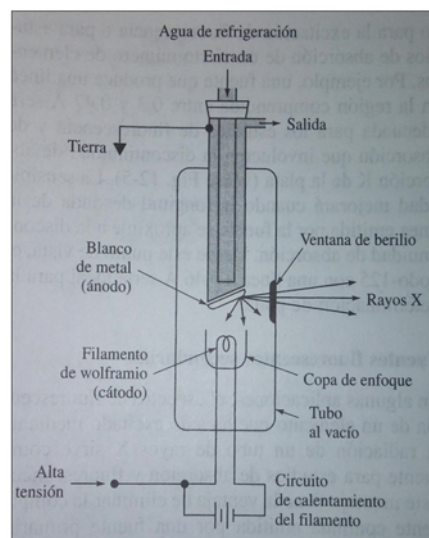


Figura 2.- Tubo de rayos X (Skoog et al,2010)

- **Filtros de rayos X:** Se usa cuando es deseable un haz de rayos X con un intervalo de longitudes de onda restringido.
- **Monocromador:** Consta de un elemento dispersante y de un par de colimadores del haz, cuya finalidad es seleccionar y transmitir una estrecha banda de longitudes de onda. El elemento dispersante es un monocristal instalado sobre un goniómetro o placa rotatoria que permite determinar de forma precisa el ángulo θ , formado por la cara del cristal y el haz incidente colimado. Para obtener el espectro, es necesario que el colimador del haz de salida y el detector estén colocados sobre un segundo soporte que gire a doble velocidad que el primero; esto es, cuando el cristal gira un ángulo θ , el detector debe desplazarse simultáneamente un ángulo 2θ . Naturalmente, el espaciado interplanar d , del cristal debe conocerse con precisión mediante la ecuación de Bragg.
- **Detector de rayos X y procesador de señal:** El detector convierte la energía radiante en una señal eléctrica. Existen tres tipos: detectores de gas, contadores de centelleo y detectores semiconductores.
- **Procesador de señal:** La señal del preamplificador de un espectrómetro de rayos X alimenta a un amplificador lineal de respuesta rápida cuya amplificación puede variarse en un factor de hasta 10.000. Como resultado se obtienen unos impulsos de potencial del orden de los 10V.

1.3.2.- Fluorescencia de rayos X (FRX)

En esta técnica se produce la excitación mediante la irradiación de la muestra con un haz de rayos X procedente de un tubo de rayos X o de una fuente radiactiva. En estas condiciones, los elementos de la muestra se excitan como consecuencia de la absorción del haz primario y emiten sus propios rayos X fluorescentes característicos. Por ello, este procedimiento se denomina correctamente método de fluorescencia, o emisión de rayos X (Figura 3).



Figura 3.- Efecto de los RX

Es uno de los métodos más utilizados para la identificación cualitativa de elementos que tienen números atómicos mayores que el del oxígeno (>8); utilizándose además para el análisis elemental semicuantitativo o cuantitativo. Una ventaja particular de esta técnica es que se trata de un método no destructivo de la muestra, característica que no poseen la mayoría de las otras técnicas e análisis elemental. Los instrumentos que se utilizan en esta técnica son de tres tipos: dispersivos de longitudes de onda, dispersivos de energías y los no dispersivos.

En esta técnica los efectos de matriz pueden ser importantes. Pueden ser: efectos de absorción, que pueden hacer que los resultados calculados sean más altos o más bajos y/o efectos de intensificación, que dan lugar a resultados por exceso. En el caso del calibrado frente a patrones, la relación entre la intensidad de la línea analítica y la concentración se determinan empíricamente con un grupo de patrones que se aproximen lo más posible en su composición global a la de la muestra, siendo necesario el uso de patrones internos. Las diluciones de la muestra y los patrones se realizan con una sustancia que absorbe solo débilmente los rayos X, es decir que contenga elementos con números atómicos bajos. Cuando se utiliza un exceso de diluyente, los efectos de la matriz llegan a ser prácticamente constantes para las muestras y los patrones diluidos y se alcanza una compensación adecuada.

Las ventajas que tiene esta técnica son (i) que los espectros obtenidos son relativamente sencillos, por lo que las interferencias de líneas espectrales son poco probables, (ii) la técnica es no destructiva, (iii) los análisis se pueden llevar a cabo en muestras que van desde partículas apenas visibles hasta objetos enormes, (iv) el procedimiento es rápido y cómodo, por lo que, permite realizar un análisis multielemental en pocos minutos y la exactitud y la precisión a menudo, iguala o supera a otros métodos. Los inconvenientes principales de esta técnica son su limitada sensibilidad, y el no ser adecuada para elementos ligeros pues las dificultades en la detección aumentan progresivamente a medida que los números atómicos se hacen menores de 23 (vanadio), debido en parte a un proceso competitivo, llamado emisión Auger, que reduce la intensidad de fluorescencia. Por último, otro gran inconveniente es el elevado coste.

1.3.3.- ICP-OES

La Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo es una técnica muy utilizada actualmente debido a las grandes ventajas que ofrece. El plasma que es una mezcla gaseosa (Ar) conductora de la electricidad contiene una concentración significativa de cationes y electrones, que de forma neta tiene una carga neutra. Gracias a las altas temperaturas que alcanza el plasma debido a la energía que absorben los iones del gas, se consigue que las interferencias entre elementos sean menores. Por ello, el ICP-OES es una técnica en la que se pueden analizar simultáneamente diferentes elementos. Además, se obtienen buenos espectros de emisión para los elementos a analizar en unas mismas condiciones de excitación. Con esta técnica se consiguen buenos límites de detección, llegando al nivel de trazas.

Un equipo de ICP-OES está formado por la fuente de plasma denominada antorcha (Figura 4). Consiste en tres tubos concéntricos de cuarzo a través de los cuales fluyen corrientes de argón. El consumo total de argón puede ser de 5-20 L/min dependiendo el diseño de la antorcha. Rodeando la parte superior del tubo externo hay una bobina de inducción alimentada por un generador de radiofrecuencia capaz de producir una potencia de 0.5 a 2 kW. La ionización del

argón que fluye por el tubo interior se inicia por medio de una chispa; los iones y electrones formados interaccionan con el campo magnético producido por la bobina de inducción y toman una trayectoria circular. El plasma toma una temperatura elevada que hace necesario el aislamiento térmico del cilindro exterior, se consigue haciendo fluir argón de forma tangencial alrededor del tubo.

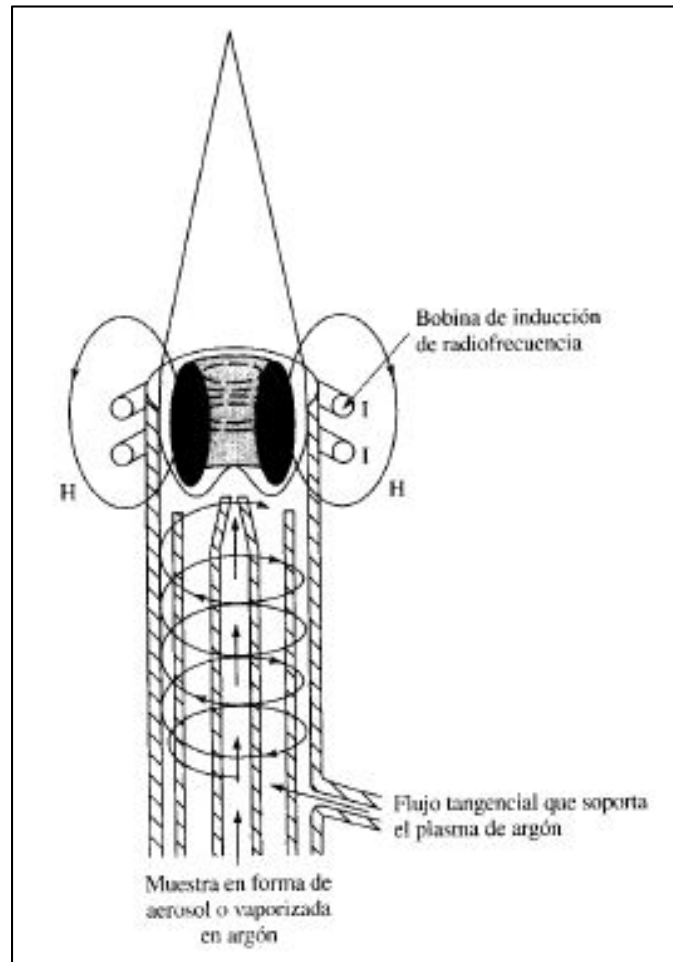


Figura 4.- Antorcha ICP (Skoog et al,2010)

La introducción de la muestra se hace mediante un nebulizador. La muestra líquida se transforma allí en un aerosol, introduciéndose en el plasma. Debido a las altas temperaturas de éste, la muestra se atomiza y los elementos se excitan según la altura de observación. Esto es debido a que la temperatura, y en consecuencia la energía, del plasma varía según la altura de la llama en la que se produzca la observación. Esto se produce cuando se tiene una antorcha radial, en que la observación es perpendicular al detector. También puede observarse de forma axial, con la antorcha alineada con el detector, en cuyo caso variará la profundidad de observación.

La detección de la radiación emitida por los elementos excitados se hace mediante un espectrómetro (Figura 5), consistente en un policromador de red de escalera. Tiene un prisma de fluoruro de calcio que clasifica la radiación que llega a la red de escalera donde se separan las radiaciones de cada elemento según las longitudes de onda de emisión.

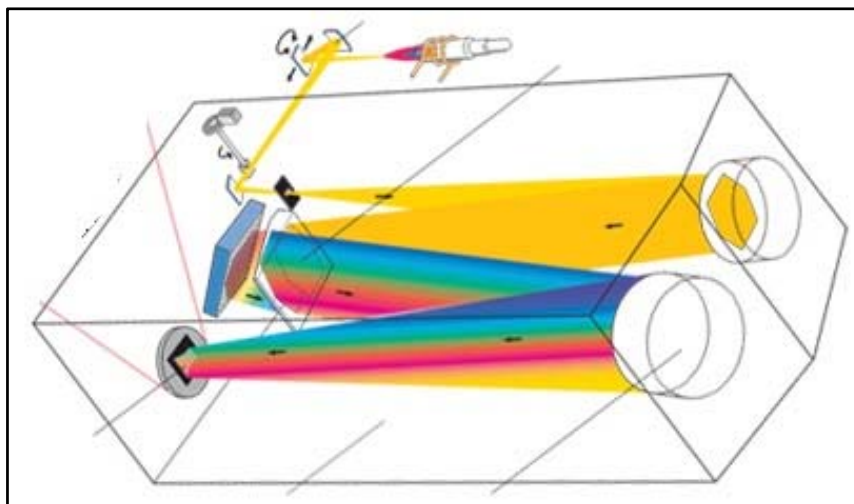


Figura 5.- Esquema del espectrómetro ICP-OES

Eligiendo la longitud de onda a la cual el elemento emite mayor energía, se obtendrá el espectro de emisión de dicho elemento. Cuantificando la intensidad de las líneas de emisión se conocerá el contenido de la muestra en dicho elemento.

1.4.- Técnicas quimiométricas

La extracción de información de los datos experimentales puede hacerse por procedimientos estadísticos clásicos pero en este caso, en que los datos son de naturaleza multivariante, se determinan distintas variables (metales) sobre diferentes objetos (residuos), da lugar a que los datos puedan ser presentados en forma de matriz bidimensional y susceptibles de ser estudiados mediante técnicas multivariantes. Estos procedimientos permiten visualizar de forma sencilla información no asequible a primera vista. En este trabajo, hemos utilizado algunos de los procedimientos más habituales; el Análisis en Componentes Principales (ACP) clásico y n-way y el Análisis Clúster o de Conglomerados (AC), cuyo fundamento resumimos brevemente a continuación (Pardo y Barrado, 1988; Ramis y García, 2001; Departamento de Química Analítica, 2013; Vandeginste y Massart D.L. et al, 1998).

1.4.1.- Análisis en Componentes Principales

El Análisis en Componentes Principales (ACP) es uno de los procedimientos más utilizados para reducir la dimensionalidad de una tabla de datos, bien procedente de una técnica analítica multivariante, o bien de la combinación de una serie de análisis independientes llevados a cabo sobre muestras relacionadas. En estos casos, la información puede ponerse en forma matricial. Cada uno de los n objetos está caracterizado por un vector línea: $\mathbf{x}_i = [x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip}]$ formado por los elementos x_{ij} que son los valores de las p variables, los cuales se colocan uno debajo de otro para dar lugar a una matriz \mathbf{X} de dimensiones $(n \times p)$. En nuestro caso las variables son los metales y los objetos son las diferentes muestras.

Objeto	Variable			
	1	2	...	p
1	X ₁₁	X ₁₂	...	X _{1p}
2	X ₂₁	X ₂₂	...	X _{2p}
...
n	X _{n1}	X _{n2}	...	X _{np}

Una tabla de datos permite representar cada uno de los n objetos como un punto en un espacio de p dimensiones. El objetivo del ACP es reducir la dimensionalidad de **X** de forma que al disminuir el número de variables, hasta un valor $F < p$), la visualización sea más fácil. Para ello, se parte de la hipótesis de que no todas las p variables originales medidas contienen información relevante sobre los objetos y de que algunas de ellas están correlacionadas entre sí, por lo que la reducción en su número hasta F, no implica una pérdida significativa de información. El modelo matemático que se busca es:

$$x_{ij} = \sum_{f=1}^F u_{if} b_{fj} + e_{ij}$$

En esa ecuación, F es el número de factores o componentes ortogonales significativos del modelo, el cual debe ser tan pequeño como sea posible (2 ó 3); u_{if} son las puntuaciones (o *scores*), es decir los valores que toma para cada objeto cada una de las F nuevas variables; b_{fj} son las cargas (o *loadings*) que muestran como participa cada una de las variables originales en las F nuevas variables; y e_{ij} es el error, es decir la cantidad de información no explicada por el modelo. Los u_{if} se agrupan en una matriz **U** (n x F) o matriz de scores, y los b_{fj} en una matriz **B** (p x F), por lo que el modelo en forma matricial es $\mathbf{X} = \mathbf{U} \mathbf{T} \mathbf{B}$.

Las puntuaciones, u_{if} , se suelen denominar componentes principales, factores o variables latentes y no coinciden con las variables determinadas experimentalmente, sino que son una combinación lineal de las mismas, participando éstas últimas en las nuevas en una cuantía que depende del grado de información que realmente aportan al conjunto de datos original. Los nuevos F componentes son además ortogonales entre sí, lo que hace que no compartan información los unos con los otros. El algoritmo utilizado por nosotros se basa en la diagonalización de la matriz de correlación, lo que implica un autoescalado previo de todas las columnas a media cero y varianza unidad, lo que evita sesgos indeseados causados por las diferentes magnitudes de las p variables originales.

Los resultados del ACP se presentan mediante una serie de gráficos. El primero, es el gráfico de Scree (o gráfico de sedimentación) en el que se representa la importancia decreciente de cada una de las nuevas variables en la descripción de la información contenida en la tabla **X**. Ese gráfico permite elegir los F componentes más significativos y que explican por tanto una mayor cantidad de la información original. Los gráficos de cargas o *loadings* presentan los valores b_{fj} para cada componente F y muestran por tanto la participación de las variables originales en las nuevas, asimilados a coeficientes de correlación entre cada variable original y cada uno de los F componentes. Por su parte, el gráfico de puntuaciones o *scores* muestra los valores, u_{if} , que toman cada una de las nuevas variables para cada uno de los objetos.

La interpretación del ACP se hace visualizando por separado o conjuntamente, los gráficos de cargas y puntuaciones. En general, las variables originales que aparezcan cercanas entre sí en el gráfico de cargas, estarán muy relacionadas entre sí. Asimismo, aquellos objetos que aparezcan cercanos entre sí en el gráfico de puntuaciones, se comportarán de forma similar y se parecerán entre ellos. Por el contrario, aquellas variables u objetos que aparezcan separadas en dichos gráficos, se parecerán muy poco entre sí. Habitualmente, y con el fin de facilitar la interpretación, se representan solo los 2 o 3 primeros componentes, lo cual suele bastar para explicar una cantidad significativamente importante de información.

Las cargas y puntuaciones se pueden representar conjuntamente, en lo que se denominan gráficos bivariados. Su interpretación es similar a la indicada más arriba, pero ahora se pueden sacar conclusiones acerca del comportamiento conjunto de objetos y variables. Hay que tener en cuenta que cada gráfico que se construya, explicará una cantidad de información que será la suma de la explicada por cada uno de los componentes representados, ya que son ortogonales y no comparten información. En cualquier caso, y salvo excepciones, la cantidad de información representada es inferior al 100%.

En ocasiones se aplican a los resultados del ACP lo que se conoce como rotaciones, la más conocida es la rotación Varimax. Mediante ella, se sacrifica la condición de ortogonalidad en aras de encontrar factores más “limpios”, lo que suele complicar la interpretación al aumentar el número de factores o componentes significativos.

El ACP se viene utilizando con profusión en aquellos campos científicos como el medioambiental, en que se conocen una gran cantidad de parámetros químicos correspondientes a muchas muestras (Barbieri et al 1998; Salman y Abu Ruka'h, 1999; Helena et al, 2000; Simeonov et al, 2000; Singh, et al 2007; Salman et al, 2009; Cid et al 2011) o a estudios de fraccionamiento químicos (Pardo et al, 2002, 2004, 2008, 2013; Abollino et al, 2011; Wang, 2014).

1.4.2.- Análisis de Conglomerados

Se trata de un método de Reconocimiento de Pautas (*Pattern Recognition*), un conjunto de herramientas de tipo matemático y estadístico que analizan datos multivariantes y permiten clasificar objetos en clases. Estos métodos suelen ser divididos en dos grandes grupos en función de si se conocen o no las clases de antemano. El Análisis de Conglomerados (AC) es un Método de Reconocimiento no Supervisado de Pautas, MRNSP (*Non-Supervised Pattern Recognition*), y su objetivo es precisamente el visualizar la existencia de clases. Como la información aparece en forma de árbol jerarquizado, dendrograma, los métodos AC son métodos jerárquicos y de hecho la forma más habitual de referirse a ellos es *hierarchical clustering*.

El procedimiento se basa en agrupar los objetos o las variables en función de su parecido, que se cuantifica por medio del concepto de distancia, el cual tiene que cumplir una serie de propiedades. Así, dados dos objetos A y B, la distancia entre ellos, d_{AB} , debe ser tal que:

$$d_{AB} \geq 0$$

$$d_{AA} = 0$$

$$d_{AB} = d_{BA}$$

Si $d_{AB} < d_{AC}$ es preferible agrupar A y B antes que A y C

De entre las diferentes alternativas (Departamento de Química Analítica, 2013) la más utilizada es la distancia euclídea:

$$d_{AB} = \sqrt{\sum_{j=1}^p (x_{Aj} - x_{Bj})^2}$$

En el caso de las variables la distancia se cuantifica en función del coeficiente de correlación, bajo la premisa de que dos variables que se comporten de forma parecida, estarán correlacionadas positivamente, de forma que cuando una aumente, la otra aumente, y cuando una disminuya, la otra disminuya. Así, dadas dos variables i y j , la distancia entre ellas se puede cuantificar como:

$$d_{ij} = 1 - r_{ij}$$

A partir de la matriz de distancias, se construye un dendrograma, diagrama en forma de árbol, en el cual los objetos o variables se van agrupando en función de su distancia. Existen diversos métodos (*linkage methods*) para construir los dendrogramas (Departamento de Química Analítica, 2013), eligiéndose el que produzca los resultados más fáciles de interpretar. Hay que hacer notar que, al contrario que en el ACP, la cantidad de información que se representa en un dendrograma de AC es siempre del 100%. La forma del árbol depende del procedimiento de construcción (*linkage*), pero las conclusiones suelen coincidir y apoyar las que se extraen a partir del ACP. Ambos métodos coinciden en su objetivo de presentar información multivariante de una forma visualmente comprensible, siendo la principal diferencia entre ambos el que el ACP trata de buscar un modelo matemático para explicar los datos, mientras que el AC se limita a agruparlos en función de su parecido. El resultado final es un diagrama similar al de la Figura 6, cuya interpretación es inmediata e intuitiva.

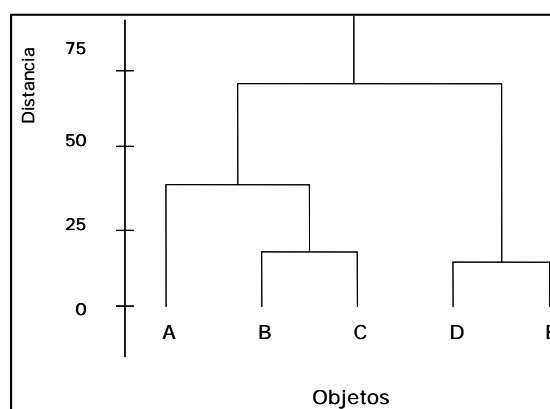


Figura 6.- Ejemplo de dendrograma

Los métodos AC se emplean de forma rutinaria en multitud de áreas científicas (Singh et al, 2000; Wang et al, 2014). Su aplicación a datos medioambientales se detalla en Smolinski (2002) y en el caso de los procedimientos de fraccionamiento químico en a Giacomino et al (2011).

1.4.3-Métodos N-way

En el caso de los procedimientos de fraccionamiento químico BCR, la matriz de datos es una matriz \mathbf{X} de tres dimensiones [muestras x metales x fracciones], por lo tanto, no se podría estudiar mediante el procedimiento de Análisis en Componentes Principales clásico en dos vías (2-PCA) explicado anteriormente.

No obstante, el 2-PCA puede aún ser utilizado, si la matriz \mathbf{X} se despliega (proceso que se denomina unfolding en inglés) de manera que se transforma en una matriz bidimensional \mathbf{X}^{aug} de dimensiones [(muestras x fracciones) x metales]. Este procedimiento se denomina MA-PCA (Matrix Augmentation-Principal Component Analysis) y su modelo matemático es el siguiente:

$$x_{ij}^{aug} = \sum_{f=1}^F u_{if}^{aug} b_{jf} + e_{ij}$$

O en forma matricial $\mathbf{X}^{aug} = \mathbf{U}^{aug} \mathbf{T} \mathbf{B}$. Los parámetros del modelo tienen el mismo significado que en el 2-PCA normal y se interpretan igual, pero la información correspondiente a muestras y fracciones (es decir a las filas de la nueva matriz \mathbf{X}^{aug}) aparece mezclada, aunque aún pueden extraerse conclusiones útiles.

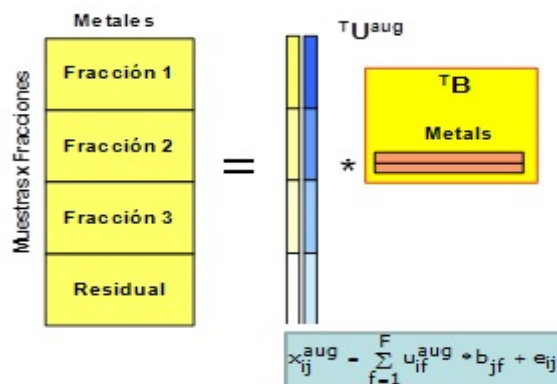


Figura 7- Esquema del tratamiento estadístico MA-PCA

La mejor forma de extraer la información contenida en una matriz de datos tridimensional es utilizar métodos intrínsecamente N-way, denominados n-ACP, que se aplican directamente a la matriz de datos original, en nuestro caso una matriz \mathbf{X} de tres dimensiones (muestras x metales x fracciones) que contiene los resultados del fraccionamiento químico. Los dos modelos n-way más utilizados son el PARAFAC (Parallel Factor Analysis) y el Tucker3.

El PARAFAC se basa en el siguiente modelo:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk}$$

a_{if} , b_{jf} y c_{kf} son los componentes de las matrices, **A** (muestras x F), **B** (metales x F) y **C** (fracciones x F) que contienen, respectivamente, información existente en **X** relativa a muestras, metales y fracciones.

El modelo Tucker3 es diferente y se basa en

$$x_{ijk} = \sum_{l=1}^L \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N a_{il} b_{jm} c_{kn} g_{lmn} + e_{ijk}$$

y además de las matrices A, B y C, contiene una matriz **G** de interacciones, formada por los valores g_{lmn} . Mientras que PARAFAC asigna el mismo número de dimensiones F a las tres matrices **A**, **B** y **C**, el modelo Tucker3 permite asignar un número diferente de dimensiones (L, M y N) a cada vía, simplificando así la interpretación global del modelo, a costa de aumentar la complejidad del mismo al precisar de una matriz de interacciones **G**. La siguiente figura muestra un esquema de ambos procedimientos.

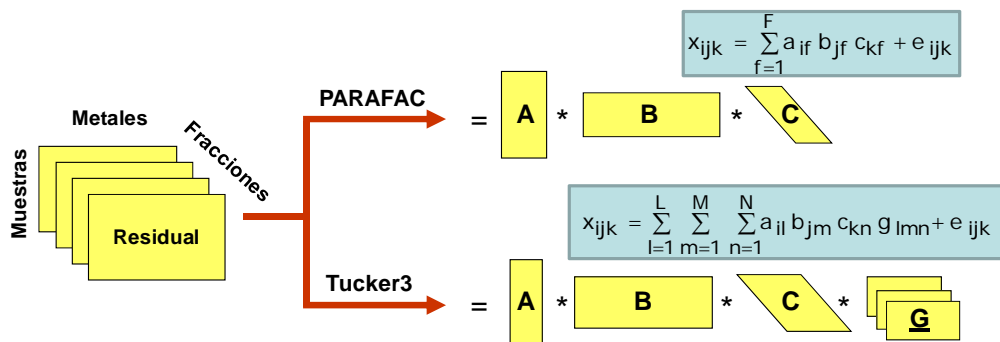


Figura 8.-Esquema de los procedimientos 3-PCA, PARAFAC Y Tucker3.

El modelo final elegido debe aunar la mínima complejidad, es decir valores de F (PARAFAC) y L, M y N (Tucker3) lo más pequeños posible, con la máxima cantidad de información explicada.

Los estudios quimiométricos se han llevado a cabo por medio de los paquetes estadísticos EXCEL, MINITAB y MATLAB. En este último caso se empleó la toolbox para N-way diseñada por Andersson y Bro.

1.5. Área de estudio

Los métodos y procedimientos descritos anteriormente, se han aplicado a muestras de residuos procedentes de un montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas) en México. Las muestras se recogieron en dos cortes del montículo a diferentes profundidades, que van de 1 a 10 m, en intervalos de 1 metro, y que corresponde estrechamente a la actividad de los últimos 10 años.

La localidad de Tacoaleche está situada en el Municipio de Guadalupe (en el Estado de Zacatecas) con una superficie de 140 km². Tiene 7978 habitantes. Tacoaleche está a 2120 metros de altitud y se encuentra localizado en la región central de los valles, en la parte sur del Estado de

Zacatecas, caracterizada por su situación semidesértica. Limita al norte con los ejidos de San José de la Era, El Lampotal y El Bordo; al este con La Luz y Casa Blanca; al occidente con Saucedo de la Borda; y al Sur con Zóquite y Santa Mónica.

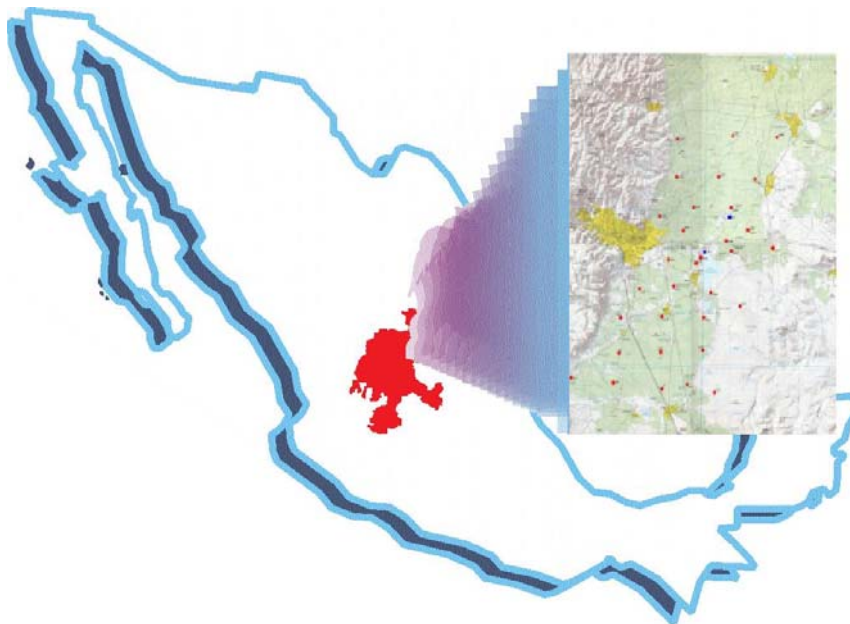


Figura 9.- Localización esquemática de Zacatecas

Muchos de esos trabajos han sido publicados por el equipo de investigación de la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, con la que colaboran activamente los Dres. R. Pardo Almudí (tutor de este Trabajo Fin de Máster) y M. Vega Alegre del Departamento de Química Analítica de la UVa. La Dra. Gavilán ha suministrado las muestras analizadas en este Trabajo Fin de Máster, que se convierte así en el primer estudio realizado sobre la influencia de la composición geoquímica de residuos de amalgamación en Zacatecas (México) y su peligrosidad medioambiental asociada.

Capítulo 2
OBJETIVOS

El presente Trabajo Fin de Máster pretende aportar información acerca del contenido y movilidad de metales tóxicos (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn), en muestras de residuos (jales beneficiados) procedentes del montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), con el objetivo último de contribuir al diagnóstico medioambiental de la zona.

Las muestras nos han sido proporcionadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Los objetivos particulares son:

- Obtener información acerca de la composición cristalográfica de las muestras con objeto de evaluar su homogeneidad.
- Determinar los contenidos totales de los metales antedichos mediante el empleo de una técnica no destructiva.
- Determinar los contenidos movilizables o pseudo-totales, mediante el empleo de la norma US-EPA 3051 (extracción con HNO_3 y HCl mediante digestor microondas).
- Obtener una primera evaluación acerca de la peligrosidad medioambiental de los jales beneficiados en base a los valores anteriores.
- Aplicar el procedimiento de fraccionamiento químico BCR a algunas de las muestras con objeto de ver la distribución de los contenidos pseudo-totales en fracciones con diferente movilidad.
- Tratar de encontrar patrones de similitud (o de diferenciación) entre los metales y las muestras de jales, utilizando todos los resultados anteriormente generados y empleando métodos quimiométricos multivariantes.

Las técnicas instrumentales empleadas son:

- Difracción de rayos X para el estudio de la estructura cristalográfica.
- Fluorescencia de rayos X para la determinación de los contenidos totales.
- Espectrometría ICP-OES para la cuantificación en los extractos de los metales pseudo-totales y de los contenidos en las diferentes fracciones del procedimiento BCR.

En los casos en que fue necesario, las técnicas se pusieron a punto y se validaron con el correspondiente Material de Referencia Certificado.

Los datos generados han sido estudiados mediante técnicas estadísticas univariantes y multivariantes, Análisis en Componentes Principales (clásico y n-way) y Análisis de Conglomerados, con objeto de extraer la mayor cantidad de información.

Este trabajo constituye el primer estudio realizado sobre la peligrosidad medio-ambiental de los jales beneficiados en Tacoaleche y contribuirá por tanto al diagnóstico sobre la situación medioambiental de la zona.

Capítulo 3
MATERIALES Y MÉTODOS

3.1.- Zona de muestreo

La localidad de Tacoaleche está situada en el Municipio de Guadalupe (en el Estado de Zacatecas, México) con una superficie de 140 km² y con un número de habitantes de 7978. Tacoaleche está a 2120 metros de altitud y se encuentra localizado en la región central de los valles, en la parte sur del Estado de Zacatecas, caracterizada por su situación semidesértica. Limita al norte con los ejidos de San José de la Era, El Lampotal y El Bordo; al este con La Luz y Casa Blanca; al occidente con Saucedá de la Borda; y al Sur con Zóquite y Santa Mónica.

3.2.- Procedimiento de muestreo

Las muestras utilizadas en este Trabajo Fin de Máster, fueron proporcionadas por la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Se tomaron un total de 20 muestras, tomadas de un montículo de almacenamiento (Figura 10) de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas) en México.

La metodología de muestreo de suelos contaminados está basada en la Guidance on Sampling and Analytical Methods for Use at Contaminated Sites, Ontario, Canadá 1996 y la Norma Mexicana NMX-AA-132-SCFI-2006. El método de muestreo consistió en realizar dos cortes (Figura 11) en el montículo de jales beneficiados, con una antigüedad de 10 años, tomando una muestra en cada estrato formado por los jales almacenados durante cada año de operación. En total se obtuvieron 20 muestras de los dos cortes; pero a la hora del análisis, al laboratorio llegaron un total de 19 muestras que son las que se muestran en la Figura 10 y 11 excepto la muestra L2-6.

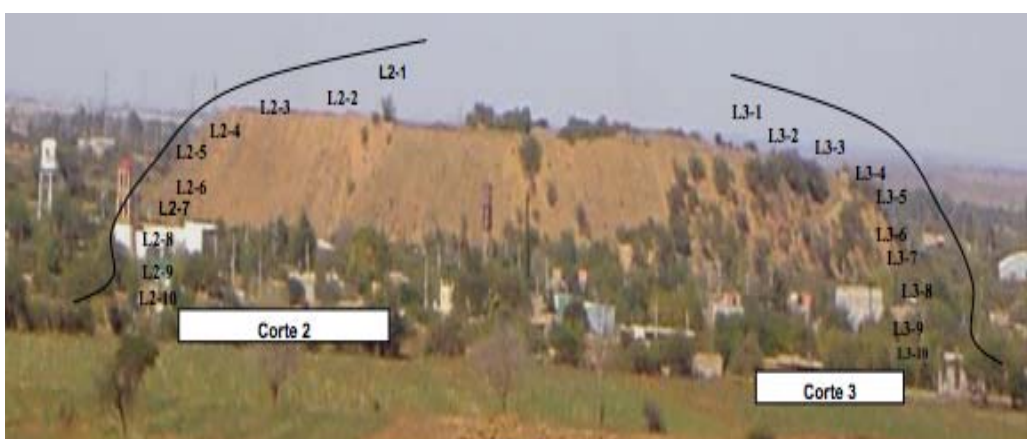


Figura 10.- Montículo de jales acumulados

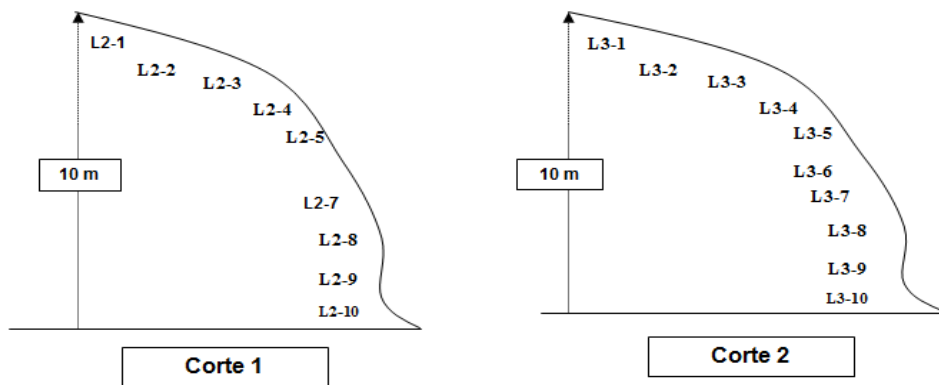


Figura 11.- Cortes realizados al montículo de jales beneficiado

La numeración de las muestras corresponde a los años de antigüedad de los jales, tal y como se muestra en las Tablas 3a y 3b.

DATOS DE MUESTRAS DE JALES BENEFICIADOS			
CLAVE DE LA MUESTRA	LATITUD, LONGITUDY ALTITUD	OBSERVACIONES	PROFUNDIDAD
L2 – 1	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	1 año de antigüedad aproximadamente	1 m
L2 – 2	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	2 años de antigüedad aproximadamente	2 m
L2 – 3	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	4 años de antigüedad aproximadamente	3 m
L2 – 4	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	6 años de antigüedad aproximadamente	4 m
L2 – 5	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	8 años de antigüedad aproximadamente	5 m
L2 – 7	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	11 años de antigüedad aproximadamente	7 m
L2 – 8	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	12 años de antigüedad aproximadamente	8 m
L2 – 9	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	14 años de antigüedad aproximadamente	9 m
L2 – 10	N - 22°52'41.5" W – 102°25'22.3" h – 2115	16 años de antigüedad aproximadamente	10 m

Tabla 3a.- Tabla resumen del muestreo de los jales (19 muestras). Serie L2

CLAVE DE LA MUESTRA	LATITUD, LONGITUD Y ALTITUD	OBSERVACIONES	PROFUNDIDAD
L3 – 1	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	1 año de antigüedad aproximadamente	1 m
L3 – 2	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	2 años de antigüedad aproximadamente	2 m
L3 – 3	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	4 años de antigüedad aproximadamente	3 m
L3 – 4	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	6 años de antigüedad aproximadamente	4 m
L3 – 5	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	8 años de antigüedad aproximadamente	5 m
L3 – 6	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	10 años de antigüedad aproximadamente	6 m
L3 – 7	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	11 años de antigüedad aproximadamente	7 m
L3 – 8	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	12 años de antigüedad aproximadamente	8 m
L3 – 9	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	14 años de antigüedad aproximadamente	9 m
L3 – 10	N - 22°52'46.2" W – 102°25'21.2" h – 2116	16 años de antigüedad aproximadamente	10 m

Tabla 3b.- Tabla resumen del muestreo de los jales (19 muestras). Serie L3

3.3.- Procedimientos analíticos

3.3.1.- Caracterización de las muestras mediante Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X, DRX, proporciona información detallada acerca de la estructura cristalográfica de sus muestras, que puede utilizarse para identificar las fases presentes de forma cualitativa y semicuantitativa. Esta técnica nos permite la caracterización de las muestras.

Es uno de los fenómenos físicos que se producen al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con una sustancia cristalina. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg, que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal: $n \lambda = 2 d \sin \theta$

El equipo utilizado es un equipo radioactivo de rayos X BRUKER D8 DISCOVER A25 (Figura 12) situado en la planta baja del Parque Científico de la UVA i+d. Este equipo consta básicamente de una fuente de rayos X (formada por un tubo cerámico de Cu) un portamuestras y un detector.



Figura 12.- Equipo radioactivo de rayos X

Los parámetros utilizados para el análisis estructural de los residuos son los siguientes:

- Tensión máxima: 50Kv
- Intensidad: 60 Ma
- Potencia: 3 Kw

El material utilizado fue el siguiente:

- Placa metálica
- Mortero

Procedimiento experimental

Para la preparación de la muestra lo primero a realizar es la molienda de la muestra, posteriormente se toma una pequeña porción de muestra que se coloca en un plato del portamuestras, ésta debe colocarse de tal forma que su superficie quede perfectamente plana y homogénea, para ello se coloca encima una placa metálica.

Para la medida de las muestras, la muestra se introduce (una vez molida y con su superficie bien plana y homogénea) en el plato portamuestras. La identificación de los componentes de estas muestras se hace mediante una base de datos por comparación con la d (distancia) que nos da el software según la Ley de Bragg. Si se obtiene un tanto por ciento menor del 0.5% no se detecta.

3.3.2.- Determinación de contenidos totales mediante Fluorescencia de rayos X (FRX)

Mediante la técnica de fluorescencia de rayos X se determinan los elementos totales principalmente mayoritarios. El equipo utilizado es un equipo de espectrometría de fluorescencia de rayos X por dispersión por longitud de onda (WDXRF) BRUKER S8 TIGER (Figura 13) situado en la planta baja del Parque Científico de la UVA i+d. Está formado por una fuente de Rayos X de rodio (tubo de rayos X), una rueda de filtros, un portamuestras (dónde se coloca la muestra), un cambiador de máscara, un sello de vacío, un colimador (para seleccionar un haz estrecho), los

cristales analizadores LIF 200, LIF 220, PET Y XS-SS, y un detector de elementos pesados y ligeros. Como resultado de la medida se obtienen espectros que relacionan intensidades con longitudes de onda en nm o en kev. El modo de análisis se basa en un análisis cualitativo, cuantitativo y semicuantitativo.



Figura 13.- Espectrómetro de fluorescencia de RX (WDXRF)

Los parámetros utilizados para el análisis estructural de los residuos son los siguientes:

- Tensión máxima: 60Kv
- Intensidad: 17 Ma
- Potencia: 4 Kw

El material y reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Material normal de laboratorio: balanza analítica, jeringuillas, pesasustancias, papel y bolsas de plástico pequeñas, mortero de ágata, estufa, mufla, desecador... etc.
- Molino de discos automático. Prensa. Perladora.
- Polímero eucacite. Acetona. Tetraborato de litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Bromuro de litio (LiBr).

Procedimiento experimental

Para la preparación de la muestra, se procede a realizar la molienda de la muestra con un molino de discos automático, una vez molida se coloca en una estufa. Posteriormente se deja enfriar y se introduce en una mufla, de esta forma se tiene en cuenta en los resultados lo que se conoce como pérdida al fuego, que consiste en pesar la muestra antes y después de meterla en la mufla, ya que al calentar se pierde parte de la materia orgánica, además de OH y H_2O de la

muestra y algún componente inorgánico como el carbonato. Después se coloca en un desecador. Todo esto se realiza con cada una de las 19 muestras.

Existen dos formas para su preparación antes de su introducción y medida dentro del equipo: en forma de pastilla o en forma de perla.

- a) En forma de pastilla: Se pesan 9 g de muestra con un pesasustancias en una balanza analítica, se depositan en un mortero de ágata (muy duro) añadiéndose con una jeringuilla 4 ml de una disolución líquida llamada eucacite (formada por un polímero y acetona). Antes de añadir la disolución líquida se limpia la jeringuilla con acetona para que salga bien dicha disolución. Cuando se mezclan la muestra con la disolución se observa una pasta negra, que al ir mezclándose y machacándose en el mortero, originará un polvo fino de color grisáceo debido a la evaporación de la acetona. Este polvo se introduce ayudándonos de un papel (bien doblado por la mitad) en una prensa semiautomática. Una vez introducido el polvo en la prensa se coloca encima una pieza redonda y dura para aplastarlo, después se retira. Posteriormente se pone en funcionamiento la prensa, cuando la operación haya terminado obtendremos una pastilla con sus caras bien planas para una buena medida. De esta forma se hacen con las 19 muestras recibidas.
- b) En forma de perla: Se pesan 0.6 g de muestra, 6 g de tetraborato de litio $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (fundente) y una pequeña cantidad de bromuro de litio (despegante) LiBr. Todo ello se introduce en la perladora donde la mezcla se funde. Más tarde se deja enfriar, quedando finalmente una perla de un material duro y resistente que se introducirá en el equipo para una posterior medida.

Para la medida de las muestras simplemente se introducen en el compartimento de muestra y mediante dos programas informáticos el QUANT EXPRESS (semicuantitativo) y el GEO-QUANT (cuantitativo) se mide cada una de dichas muestras. Los resultados de esta medida se dan en forma de espectro relacionando intensidades con kev.

3.3.3.- Determinación de contenidos pseudo-totales

Para la determinación del contenido pseudototal de metales de los residuos estudiados se utilizó el método descrito en la norma EPA-3051a (USEPA, 1994). Esta norma describe el procedimiento consistente en una digestión ácida de los residuos en un horno microondas y posterior análisis mediante ICP-OES.

Mediante esta técnica se obtiene la fracción movilizable de los elementos en los suelos, esta fracción corresponde a los metales más contaminantes para el medio ambiente. Para ello, la muestra se lleva a alta temperatura en un medio oxidante y ácido que descompone la matriz, liberando y solubilizando los elementos a analizar. Las matrices sencillas (como es nuestro caso) pueden ser simplemente digeridas con ácidos fuertes (nitrógeno y clorhídrico) o agua regia como es nuestro caso, pero las matrices más complejas requieren de ácidos o mezclas ácidas de mayor punto de ebullición como el sulfúrico o la mezcla nítrico/perclórico. Las microondas, al interactuar con los ácidos y las soluciones acuosas (por rotación de dipolos y conducción iónica) originan un

rápido calentamiento lo que acelera la digestión. Al trabajar en un contenedor cerrado, se evitan pérdidas o contaminaciones.

Los ácidos utilizados para la digestión deben ser de calidad P.A. de esta forma la concentración de metales será mínima; debido a que si presentan una elevada concentración de metales podrían interferir en los resultados generando respuestas que no son ciertas.

El resultado tras la digestión es una disolución acuosa ácida de la muestra, adecuada para su posterior análisis mediante técnicas espectroscópicas. La gran ventaja de la digestión con horno microondas es la posibilidad de controlar de forma precisa parámetros como la presión o la temperatura y la posibilidad de digerir la muestra en tiempos muy reducidos, ya que la velocidad de calentamiento dentro del horno es muy alta.

El equipo utilizado para la digestión de los residuos es un digestor de microondas ETHOS PLUS MILESTONE (Figura 14) situado en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias. Este equipo combina el calentamiento por microondas en vaso cerrado y la agitación magnética simultánea de la muestra. El horno de Microondas está compuesto por 6 vasos de digestión de teflón (TFM) (Figuras 15 y 16) con sus correspondientes encamisados. También consta de un termopar, que se introduce en uno de los vasos de digestión diferente del resto (vaso de referencia) para conseguir un control exacto en la temperatura durante el proceso de digestión. El proceso de digestión se basa en una rampa de temperaturas controlada y combinada con agitación, que se consigue por el movimiento semi-rotatorio del carrusel en el que se sitúan los vasos digestores.



Figura 14.- Horno microondas en el que se realizó la digestión.

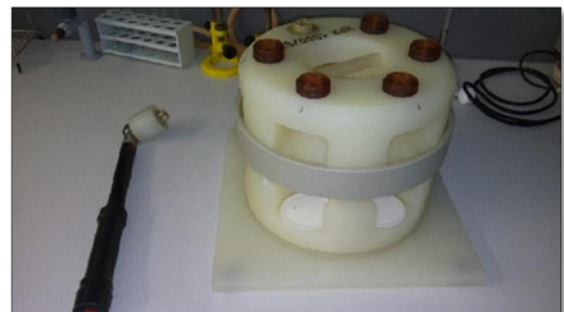


Figura 15 y 16.- Llave dinanométrica, carrusel rotatorio y vasos de digestión.

El material y los reactivos utilizados en todo el proceso de digestión han sido:

- Material general de laboratorio: espátula de plástico, balanza analítica, filtros de nylon, jeringas, botes de polietileno, desionizador, tubos de centrífuga... etc.
- Material de vidrio: pesasustancias, embudos cónicos, matraces, vasos de precipitados, probetas, pipetas, cuentagotas... etc.
- 6 vasos de digestión de teflón (TFM) con sus correspondientes encamisados (HTC). Recipientes para los vasos de digestión. Rotor segmentado de media presión MPR-600/12S. Rotor segmentado HPR-1000/10S de alta presión. Sonda termopar, tapas y placas adaptadoras Llave dinamométrica calibrada. Adaptador de llave dinamométrica.
- Ácido Nítrico concentrado 65 % calidad P.A. Scharlau. Ácido Clorhídrico concentrado 37 % calidad. P.A. Merck. Agua de calidad MilliQ. Patrón de referencia certificado Lot No. D054-540.

Procedimiento experimental

La digestión se lleva a cabo según la norma EPA-3051a (USEPA, 1994). Se pesan 0.25 g de 5 muestras de residuos en una balanza analítica mediante un pesasustancias apuntando el peso exacto de la pesada. En una campana extractora se traspasa la cantidad pesada dentro de los encamisados de cada uno de los vasos de digestión. Posteriormente se añaden 4,5 ml de HNO_3 concentrado al 65 % de calidad P.A. y 1,5 ml de HCl concentrado al 37 % mediante dos pipetas de 5 y 2 ml respectivamente, intentando arrastrar los restos de muestra que hayan quedado por las paredes de los encamisados. Los vasos de digestión se cierran a presión con sus correspondientes tapas y placas adaptadoras dentro de sus recipientes mediante una llave dinamométrica, dichos vasos se introducen en el DIGESTOR DE MICROONDAS ETHOS PLUS MILESTONE. Las condiciones se controlan mediante un vaso de control, que va provisto de una sonda de temperatura, en el que se introduce una de las muestras. Se debe de analizar junto con las muestras un blanco de digestión, formado por las mismas cantidades de reactivos, pero sin introducir muestra.

El proceso de digestión se controla mediante un ordenador acoplado al horno microondas, que controla la potencia de microondas necesaria para conseguir la rampa de temperaturas utilizada en el proceso. En esta rampa, la temperatura comienza ascendiendo hasta alcanzar $180\pm 2^\circ\text{C}$, consiguiéndolo en aproximadamente 5,5 minutos. Seguidamente, se mantiene constante la temperatura a $180\pm 2^\circ\text{C}$ durante un periodo de 10 min, debido a la existencia de una radiación de microondas constante. Pasado este tiempo, se corta la aplicación de radiación microondas y se deja que la temperatura descienda progresivamente hasta 40°C . El tiempo de descenso suele durar aproximadamente 1h, después de ese tiempo el proceso de digestión queda finalizado.

Una vez terminada la digestión, se dejan los vasos enfriar unos minutos, cuando ya están fríos se sacan del digestor y se abren mediante una llave dinamométrica. Después se llevan a una campana extractora y se quitan las tapas dejándolos abiertos durante unos 10 minutos, para que se vayan todos los vapores tóxicos amarillentos correspondientes a la formación del óxido nitroso durante la digestión de los residuos.

Más tarde se procede al trasvase del contenido de los vasos de digestión con ayuda de embudos cónicos de pequeño tamaño a matraces aforados de 25 ml, se añade agua mQ y se enrasan. Lo que nos interesa, para medir luego las muestras a través del ICP-OES, es tener las muestras líquidas sin nada sólido, por tanto se traspasa a tubos de centrifuga; éstos se introducen en una centrifuga ALC Centrifuge PK120 (Figura 17) durante 10 min a 3800 rpm. Posteriormente se retiran los tubos y se procede a filtrar la disolución sobrenadante con filtros de jeringa de 0,45 μm en botes de polietileno en los que se conserva la muestra para su posterior análisis. Las muestras digeridas deben conservarse mediante refrigeración a una temperatura de aproximadamente 4°C para evitar su degradación y posible contaminación.

Todo este proceso se realiza por duplicado para cada una de las muestras de residuos, en total este proceso se repitió 9 veces. Por último se procedió a realizar el mismo proceso pero con un patrón de referencia certificado replicado 5 veces y un blanco de digestión.



Figura 17.- Equipo de Centrifuga.

3.3.4.- Determinación de los elementos mediante ICP-OES

Mediante esta técnica, denominada propiamente Espectrometría de Emisión Óptica con Fuente de Plasma de Acoplamiento Inductivo, se determinan los elementos pseudo-totales en los extractos obtenidos en el tratamiento mediante microondas con la EPA 3051.

La muestra líquida se introduce en continuo en un sistema de nebulización, formando un aerosol que es transportado por el Argón a la antorcha del plasma acoplado inductivamente por radio frecuencia. En dicho plasma de Argón y debido a las altas temperaturas generadas, los analitos son atomizados e ionizados generándose espectros de Emisión atómicos con líneas características. Los espectros son dispersados por la red de difracción y un detector mide la intensidad de las líneas, que es directamente proporcional a la concentración de analito en la muestra. La información es procesada por el correspondiente software.

El equipo utilizado es un ICP-OES Varian 725ES, ubicado en el Laboratorio de Técnicas Instrumentales del Parque Científico de la UVA i+d, como el que se muestra en la Figura 18.

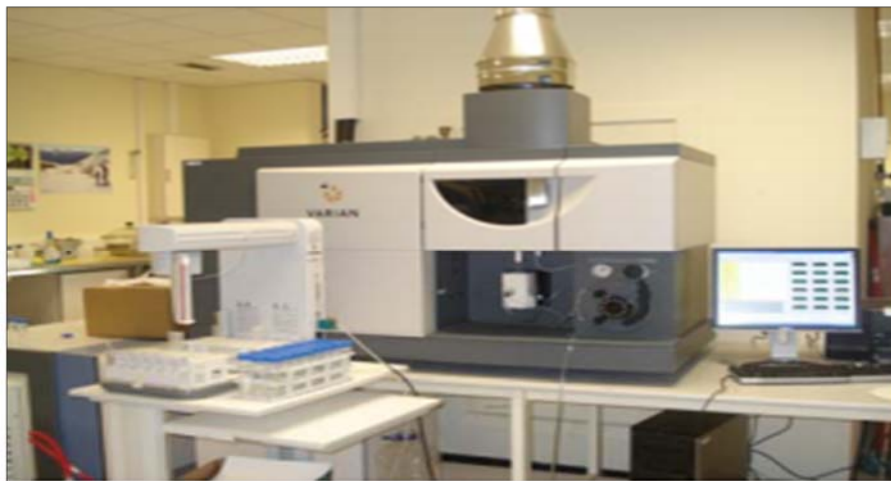


Figura 18.- Espectrómetro ICP-OES Varian 725ES

Los parámetros operacionales del ICP-OES en el análisis de los contenidos pseudo-totales de metales de los residuos fueron los siguientes:

- Potencia: 1,30 kW
- Flujo de plasma: 15,0 L/min
- Flujo auxiliar: 1,50 L/min
- Presión del nebulizador: 180 kPA
- Altura visión de la antorcha: 10 mm
- Tiempo de lectura por réplica: 10 s
- Retraso estabilización del instrumento 15 s
- Retraso de toma de muestra: 30 s
- Velocidad de bomba: 15 rpm
- Tiempo máximo de lavado: 10 s
- Número de réplicas por muestra: 3

Los elementos se midieron a dos longitudes de onda cada uno (Tabla 4), eligiendo aquella en la que mejores resultados se obtenían.

Tabla 4.- Longitudes de onda (nm) de medida mediante ICP-OES

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
328.07	188.98	214.44	205.56	324.75	221.65	217.00	202.55
328.29	193.70	226.50	267.72	327.40	231.60	220.35	213.86

El equipo se calibra con patrones a partir de un patrón multielemental SCHARLAB de 26 elementos (1000 mg/L) en ácido nítrico 5%. A partir del cual se prepararon por pesada diferentes disoluciones de concentraciones 0,025; 0,050; 0,100; 0,250; 0,750; 2,500; 5,000; 10,00; 15,00; 20,00; 35,00 y 50,00 mg/L. También se preparó un patrón monoelemental de Ag (I) de 1000 mg/L

a partir de 0,1606 g de AgNO_3 PANREAC de $M=169,87$ y pureza del 99,8%. A partir del patrón monoelemental de Ag se prepararon por pesada diferentes disoluciones de concentraciones 0,025; 0,050; 0,100; 0,250 y 0,500 mg/L. Dichos patrones, para que sean medidos con el equipo, se trasvasan a tubos de ensayo (solo una pequeña cantidad).

De esta forma se obtuvo una línea de calibrado para cada elemento estudiado, en las condiciones indicadas anteriormente, seleccionando las longitudes de onda correspondientes a los distintos elementos en función de las interferencias producidas y su sensibilidad. La Tabla 5 muestra un resumen de los parámetros de las líneas de calibrado obtenidas a lo largo de la experimentación.

Tabla 5.- Parámetros típicos de líneas de calibrado de ICP-OES

Elemento	λ (nm)	Ordenada en el origen (I)		Pendiente (I.L/mg)		r^2
		Valor	Intervalo	Valor	Intervalo	
Ag	328.07	4,11	-1,09 - 9,32	2589,8	2579,1 - 2600,5	0,9999
As	193.70	3,92	3,44 - 4,40	45,801	45,343 - 46,260	0,9999
Cd	226.50	16,82	-2,67 - 36,32	2208,1	2148,6 - 2267,7	0,9996
Cr	267.72	16,98	5,47 - 28,50	1961,1	1955,7 - 1966,6	0,9999
Cu	324.75	41,99	20,62 - 63,35	1704,1	1699,13 - 1709,12	0,9999
Ni	231,60	7,69	5,88 - 9,51	222,15	220,43 - 223,88	0,9999
Pb	220,35	21,95	-0,34 - 44,24	94,54	93,35 - 95,73	0,9996
Zn	213.86	441,7	-187,5-1071,1	1765,3	1733,2- 1797,4	0,9994

La Figura 19 muestra la línea de calibrado correspondiente al Pb.

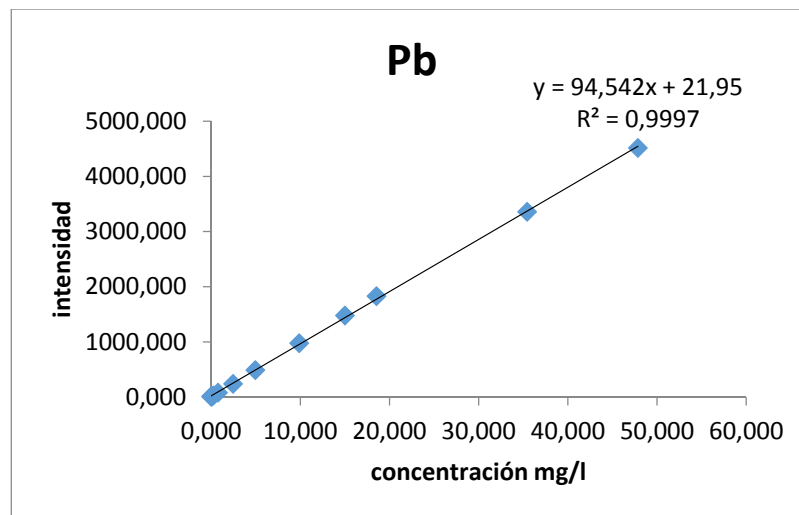


Figura 19.- Línea de calibrado del Pb mediante ICP-OES

Los límites de detección (LOD) para cada elemento, fueron calculados a partir de la siguiente expresión:

$$x_{LD} = \frac{3,29 * s}{b_1}$$

Siendo *s* el error típico del ajuste y *b*₁ la pendiente de la línea de calibrado para cada elemento. La Tabla 6 muestra los valores de límites de detección obtenidos en mg/kg.

Tabla 6.- Límites de detección (mg/kg) para ICP-OES

Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
0,005	0,025	0,020	0,016	0,034	0,019	0,966	1,341

3.3.5.- Fraccionamiento químico B.C.R.

El procedimiento B.C.R. consiste en llevar a cabo tres extracciones en forma secuencial (Rauret et al, 2000), aplicando cada extractante al residuo proveniente de la anterior extracción, de acuerdo con el esquema presentado en la Figura 20.

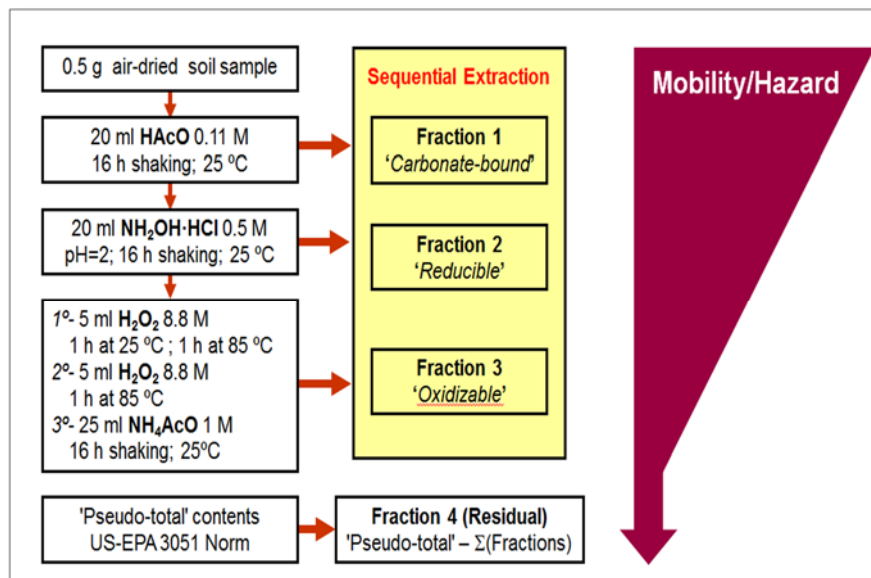


Figura 20. - Esquema del procedimiento BCR.

El material y reactivos utilizados fueron los siguientes:

- Material general de laboratorio: espátula de plástico, filtros de nylon, jeringas, agitador magnético e imán, balanza analítica, tubos de centrifuga, botes de polietileno,...etc
- Material de vidrio: pesasustancias, pipetas, probetas, matraces,... etc
- Baño de agua. Equipo Vibromatic. pH metro
-
- Ácido acético glacial de calidad P.A. Clorhidrato de Hidroxilamina P.A. Ácido nítrico concentrado 65% de calidad P.A. Amoníaco al 33 % de calidad P.A. Panreac. Peróxido de hidrógeno al 30 % de calidad P.A. Panreac. Agua destilada de calidad MilliQ. Patrón de referencia certificado BCR-701

Procedimiento experimental

El procedimiento para el fraccionamiento químico B.C.R. se realiza eligiendo 4 días de cada semana seguidos, en nuestro caso el proceso se realizó durante 3 semanas. Este proceso debe de realizarse de forma sucesiva, debido a que las extracciones tienen lugar en ocho horas. El tercer día es el más complejo y el que lleva más tiempo.

1ª Fracción (Asociada a carbonatos)

Para generar esta primera fracción el reactivo extractante utilizado es ácido acético 0,11 M. Su preparación se lleva a cabo tomando 25 ml de ácido acético glacial de calidad P.A. y llevándose a un matraz aforado de 1L enrasándose con agua destilada; obteniéndose de esta forma el ácido acético 0,43 M. Posteriormente se toman 64 mL del ácido acético 0,43 M y se llevan a un matraz aforado de 250 mL enrasando con agua destilada.

Lo primero que se prepara es el blanco analítico, para ello se toman 20 mL de ácido acético 0,11 M en un tubo de centrifuga, con este blanco se trabaja de la misma forma que se trabaja con las diferentes muestras, mediante el proceso que se muestra a continuación. Se pesan aproximadamente 0,5 g de 6 muestras de residuos y un patrón de referencia certificado BCR-701 en la balanza analítica, directamente en los correspondientes tubos de centrifuga; se añaden 20 mL de ácido acético 0,11 M y los tubos se cierran. Por último dichos tubos (6 muestras, un patrón y un blanco) se colocaron en las distintas posiciones del equipo Vibromatic (Figura 21) que se conectó en la posición infinito, dejando los tubos en agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).



Figura 21.- Vibromatic utilizado en las extracciones.

A la mañana siguiente, pasado el tiempo de extracción, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm, en el mismo equipo de centrifuga utilizado anteriormente para la digestión.

Posteriormente, el contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml gracias a filtros de nylon de 0.45 μm en botes de polietileno de 50 ml. Estos botes que contienen los extractos resultantes de la primera extracción son almacenados a 4°C hasta su posterior análisis.

Los tubos de centrífuga con el residuo sólido se lavan con 20 mL de agua destilada, se colocan en el equipo Vibromatic durante 15 min a 500 rpm y por último se centrifugan durante 20 min a 3900 rpm. El agua destilada añadida se desecha con cuidado de no retirar parte del residuo sólido, quedando únicamente en los tubos el residuo sólido. Dichos tubos de centrífuga se guardan con el residuo sólido lavado de la primera extracción para una segunda extracción posterior.

2ª Fracción (asociada a óxidos hidratados de hierro y manganeso)

Para generar esta segunda fracción el reactivo extractante es clorhidrato de hidroxilamina 0,5 M ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$). Este reactivo se debe preparar el mismo día de su uso, debido a su inestabilidad. Su preparación se lleva a cabo disolviendo 8,69 g de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en 100 mL de agua destilada en un vaso de precipitados de 250 mL, colocando el vaso en un agitador magnético para que se disuelva de una forma más rápida. También es necesaria otra disolución de ácido nítrico 2 M, tomando 1,4 mL de HNO_3 concentrado al 65% en un matraz aforado de 10 mL enrasándose con agua destilada. De la disolución de ácido nítrico 2 M se toman 6,25 mL y se añaden a la disolución anteriormente preparada de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ en el vaso de precipitados de 250 mL. Esta disolución final se transvasa a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa con agua destilada.

Al residuo sólido guardado de la primera extracción y al blanco, se le añade 20 mL de la disolución de $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0,5 M. Posteriormente se colocan en las posiciones del equipo Vibromatic, se conecta en modo infinito y se deja en agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).

A la mañana siguiente, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm. El contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml con filtros de nylon de 0.45 μm en botes de polietileno de 50 ml. Los extractos resultantes de la primera extracción son almacenados a 4°C hasta su posterior análisis.

Los tubos de centrífuga con el residuo sólido se lavan con 20 mL de agua destilada, se colocan en el equipo Vibromatic durante 15 min a 500 rpm y por último se centrifugan durante 20 min a 3900 rpm. El agua destilada añadida se desecha. Dichos tubos de centrífuga se guardan con el residuo sólido lavado de la segunda extracción para una tercera y última extracción.

3ª Fracción (asociada a materia orgánica y sulfuros)

Para generar esta tercera y última fracción los reactivos necesarios son una disolución de H_2O_2 de concentración 8.8 M y otra de acetato amónico de concentración 1.0 M. Para la

preparación de la disolución de H_2O_2 de concentración 8.8 M, se toman 226,73 mL H_2O_2 al 30%, y se disuelven en 200 mL de agua destilada. Después, se añaden a la disolución aproximadamente dos gotas de HNO_3 concentrado al 65% para alcanzar un $\text{pH}=2$, midiendo con un pH-metro. Se lleva a un matraz aforado de 250 mL y se enrasa con agua destilada. Para la preparación de la disolución de acetato amónico de concentración 1.0 M, se toman 74.9 mL de NH_3 al 33% y 57.25 mL de HAcO glacial y se añaden sobre 500 mL de agua destilada; todo esto se realiza en campana extractora debido a que esta disolución se calienta y desprende vapores tóxicos procedentes del acetato amónico. Posteriormente, se espera un tiempo para que la disolución preparada se ponga a temperatura ambiente. Una vez este a temperatura ambiente, se añaden aproximadamente 65 mL de HNO_3 concentrado al 65%, para que la disolución adquiera un $\text{pH}=2$, midiendo la disolución mediante un pH-metro. Al añadir el HNO_3 concentrado al 65% debe hacerse poco a poco y no todo de golpe, debido a que al añadir HNO_3 la disolución se calienta mucho. A continuación, se esperan unos minutos para que la disolución acidificada esté a temperatura ambiente, cuando ya lo esté se transvasa a un matraz aforado de 1 L y se enrasa con agua destilada.

Al residuo sólido guardado de la segunda extracción y al blanco, se le añaden 5 mL de H_2O_2 8.8 M, los tubos de centrifuga se digieren durante 1 h a temperatura ambiente y se cierran pero no del todo para que se puedan liberar los gases; en este momento, es conveniente agitar de forma suave el contenido de los tubos para su homogenización. Durante el proceso de digestión se ve como se liberan burbujas de O_2 procedentes de la reducción del H_2O_2 .

Más tarde, se prepara un baño de agua (Figura 22) a 85°C con una mezcla de agua desionizada y agua destilada. Los tubos se cierran y se introducen en el baño de agua durante 1h a 85°C . Después de esa hora, se eleva la temperatura del baño hasta ebullición del contenido de los tubos, para ello se deben destapar los tubos para conseguir una buena evaporación de la disolución, reduciendo el volumen hasta aproximadamente 1,5 mL, la reducción a ese volumen tarda alrededor de unos 35 min. Después de esos minutos, se añaden otros 5 mL de H_2O_2 8,8 M a los tubos y se mantienen en el baño de agua a 85°C durante 1 h, agitando de vez en cuando.

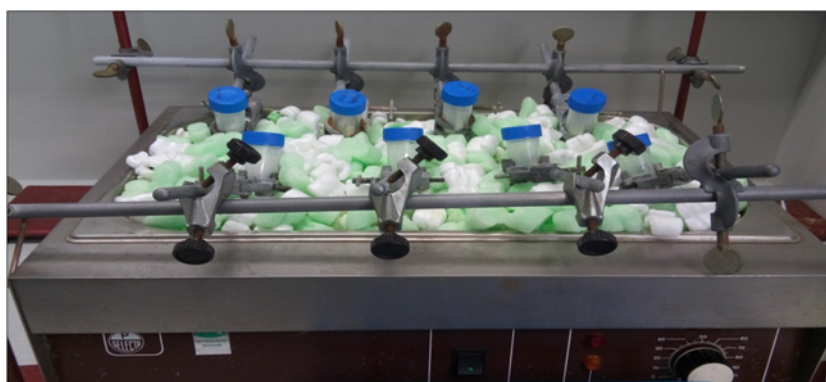


Figura 22.-Baño de agua utilizado para la tercera extracción

A continuación, los tubos se destapan y se vuelven a llevar a ebullición reduciendo el volumen de la disolución hasta unos 0,5 mL, (intentando no llegar a sequedad completa), la reducción a ese volumen tarda aproximadamente otros 35 min. A continuación, los tubos se sacan del baño de agua dejándose enfriar hasta que alcancen la temperatura ambiente. Cuando ya estén a temperatura ambiente, se toman 25 mL de NH₄AcO 1,0 M y se añaden a cada tubo. En este punto, los botes se cierran y se colocan en el equipo Vibromatic para su agitación durante 16 h a 500 rpm (una noche).

A la mañana siguiente, el contenido de los tubos se centrifuga durante 25 min a 3900 rpm. El contenido de dichos tubos se decanta en matraces aforados de 50 mL enrasándose con agua destilada, estas disoluciones generadas se filtran mediante jeringas de 10 ml con filtros de nylon de 0.45 µm en botes de polietileno de 50 ml. Los extractos generados de esta tercera y última extracción son almacenados a 4 °C hasta su posterior análisis.

En este caso ya no es necesario lavar ni guardar los residuos sólidos generados, debido a que el proceso de fraccionamiento químico acaba en este punto.

3.3.6.- Validación de los procedimientos

Los procedimientos para la determinación de contenidos pseudo-totales mediante la EPA-3051 y para el fraccionamiento químico B.C.R., fueron validados mediante su aplicación al correspondiente Material de Referencia Certificado, ERA 540 (Lot No. D054 Method 3051 HNO₃, HCl) para la EPA-3051 y MRC 701 para el fraccionamiento químico. Cabe destacar que para el MRC 701 no indica valores certificados para el Ag. Las tablas 7 y 8 muestran los resultados finales obtenidos.

Como se puede comprobar, para la validación del MRC 540 en prácticamente todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado, por lo que la validación se puede considerar satisfactoria.

Tabla 7.- Valores certificados y obtenidos en la validación del MRC 540

ELEMENTO	Valor certificado mg/kg	Intervalo certificado	Concentración hallada
Ag	95,6	53,7 - 138	81,53
Cd	96,3	80,6 - 112	99,08
Cr	125	102 - 148	139,22
Cu	82,7	69,1 - 96,3	80,82
Ni	105	84,5 - 125	105,42
Pb	116	107 - 145	108,02
Zn	117	97,2 - 137	98,18

Para la validación del MRC 701 se observa que en todos los casos la concentración hallada entra dentro del intervalo certificado.

Tabla 8.- Valores certificados y obtenidos en el análisis del MRC 701

Metal	Valor certificado mg/kg	Incertidumbre	Intervalo certificado	Concentración hallada
Extracción 1				
Cd	7,34	0,35	6,99 - 7,69	7,68
Cr	2,26	0,16	2,1 - 2,42	2,40
Cu	49,3	1,7	47,6 - 51	50,27
Ni	15,4	0,9	14,5 - 16,3	16,27
Pb	3,18	0,21	2,97 - 3,39	2,99
Zn	205	6,0	199 - 211	209,15
Extracción 2				
Cd	3,77	0,28	3,49 - 4,05	3,84
Cr	47,7	2,0	45,7 - 49,7	49,62
Cu	124	3,0	121 - 127	121,1
Ni	26,6	1,3	25,3 - 27,9	26,99
Pb	126	3,0	123 - 129	127,34
Zn	114	5,0	109 - 119	107,59
Extracción 3				
Cd	0,27	0,06	0,21 – 0,33	0,32
Cr	143	7,0	136 - 150	146,8
Cu	55,2	4,0	51,2 – 59,2	55,26
Ni	15,3	0,9	14,4 – 16,2	15,31
Pb	9,3	2,0	7,3 – 11,3	8,72
Zn	45,7	4,0	41,7 – 49,7	46,33

3.3.7.- Herramientas informáticas

Los cálculos numéricos y estadísticos han sido realizados mediante EXCEL 2010, STATSGRAPHICS Centurion XVI, MINITAB 16 y Matlab.

Capítulo 4
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1.- Caracterización de las muestras

Cada una de las 19 muestras, se caracterizaron por Difracción de rayos X (DRX), encontrando en todos los casos una información sobre la composición mineralógica similar, en base a la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasa (Anortita, Albita), como se observa en la siguiente Tabla 9.

<u>Muestras L2-1 a L2-10</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas(Anortita, Albita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B-M *
Feldespatos de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	B
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	B
Anfibol (Actinolitita)	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	I
Clorita	(Fe,Mg) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	I
Piroxenos (Diopsido)	CaMg Si ₂ O ₆	I
Calcita	CaCO ₃	I
<u>Muestras L3-1 a L3-10</u>		
Cuarzo	SiO ₂	A
Plagioclasas(Anortita, Albita)	(CaNa)AlSi ₃ O ₈	B-M *
Feldespatos de potasio	KAlSi ₃ O ₈	B *
Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	B
Hematite	Fe ₂ O ₃	B
Yeso	CaSO ₄ .2H ₂ O	B
Anfibol (Actinolitita)	Ca ₂ (Mg,Fe) ₅ Si ₈ O ₂₂ (OH) ₂	I
Clorita	(Fe,Mg) ₅ Al(Si ₃ Al)O ₁₀ (OH) ₈	I
Piroxenos (Diopsido)	CaMg Si ₂ O ₆	I
Calcita	CaCO ₃	I
Concentración estimada: A=Alta M=Media B= Baja I= Indicios		
* Feldespatos de Sodio y Calcio (plagioclasas) y de potasio suelen ir asociados al cuarzo y hay muchas variedades con picos muy similares.		
Tabla 9.- Composición mineralógica de las muestras		

La técnica de Difracción de rayos X da lugar a una serie de difractogramas para cada una de las muestras. Tomando dos de los difractogramas correspondientes a las muestras L2-1 y L3-1 (figuras 23 y 24), en ellos se observa la información obtenida en la Tabla 9, pudiendo afirmar que todas las muestras son iguales, obteniendo composiciones mineralógicas uniformes. Que todas las muestras sean iguales puede ser debido a que en un principio eran todas iguales o a que después del proceso químico mediante el cual se trataron, todas ellas se hayan igualado.

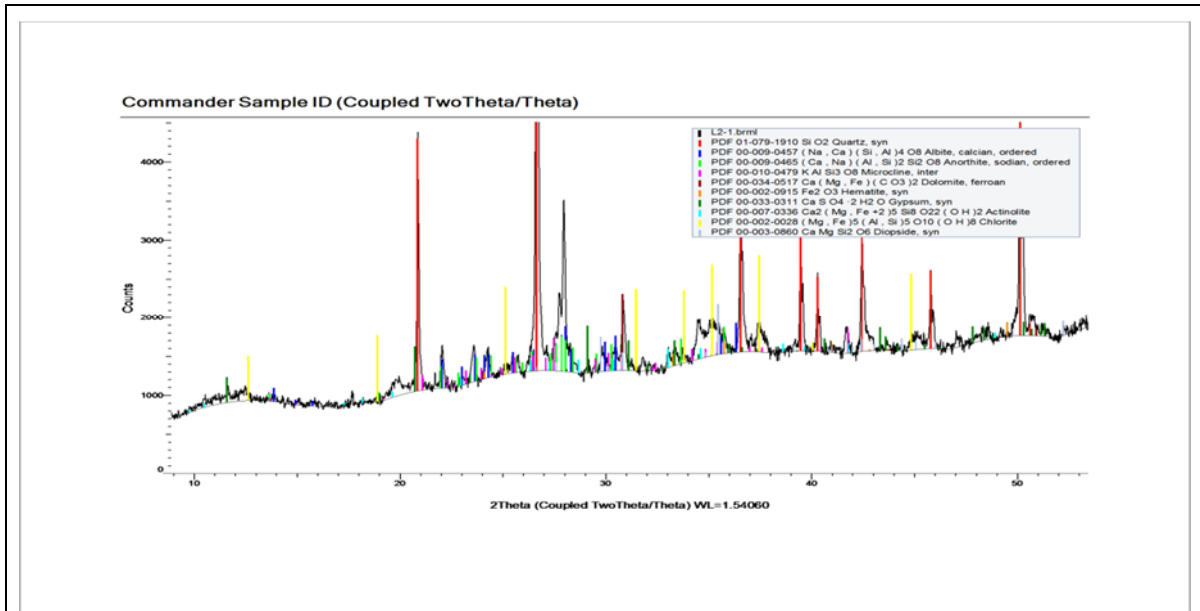


Figura 23.-Difractograma muestra L2-1

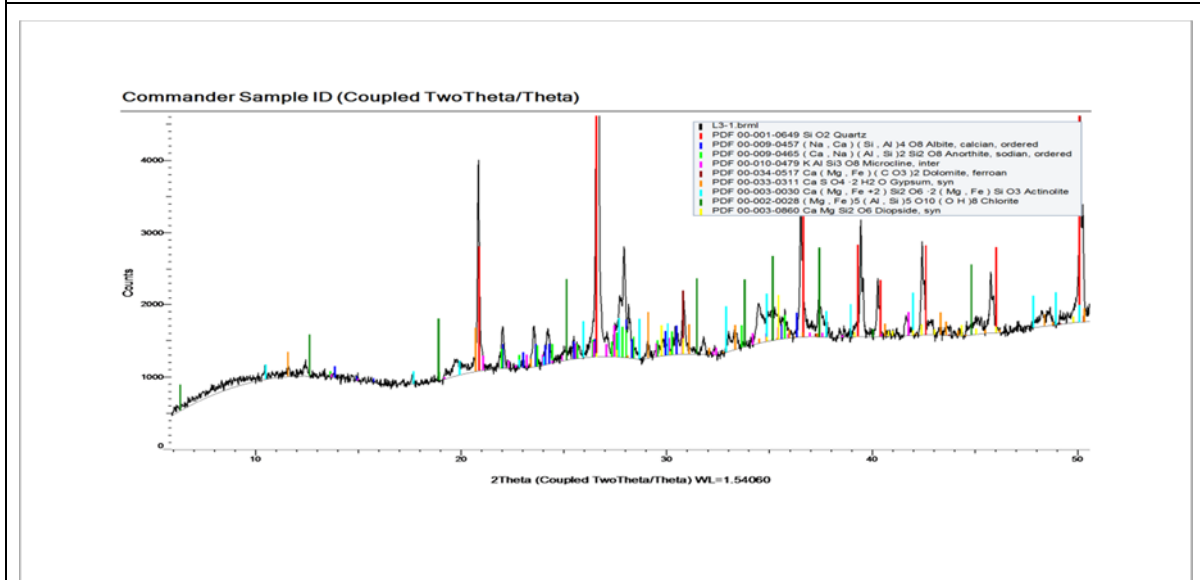


Figura 24.-Difractograma muestra L3-1

4.2.- Contenidos totales

Los contenidos totales obtenidos mediante Fluorescencia de Rayos X son los que se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10.- Contenidos totales (mg/kg)

Muestra	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	60	162	40	235	747	122	2110	4044
L2-2	90	221	50	167	923	104	3221	4832
L2-3	60	162	0	208	723	102	2482	3234
L2-4	40	138	0	239	625	121	1909	2946
L2-5	60	134	0	246	669	126	1841	3526
L2-7	40	146	20	250	691	130	1902	3456
L2-8	30	137	20	248	661	124	1915	3419
L2-9	30	139	0	255	635	122	1955	3210
L2-10	40	142	20	242	714	124	2015	3943
L3-1	60	145	20	246	709	124	2101	3888
L3-2	70	136	20	268	780	133	1859	4433
L3-3	60	133	20	246	771	131	1846	4382
L3-4	80	137	10	226	707	130	2021	3701
L3-5	50	142	10	238	713	126	1944	4105
L3-6	50	174	20	249	668	136	1855	4078
L3-7	60	161	20	245	655	131	1845	4079
L3-8	40	168	20	241	703	131	1976	4389
L3-9	50	166	20	248	652	133	1813	4172
L3-10	20	155	20	249	621	137	1644	3689

4.2.1. Análisis estadístico univariante

La Tabla 11 muestra un resumen de los parámetros estadísticos más habituales, de los contenidos pseudo-totales de las muestras de residuos analizadas. La Figura 25 por su parte, muestra un gráfico de caja y bigotes (box-plot) de los contenidos totales, que permite una mejor visualización de dichos parámetros. Las concentraciones de Pb y Zn fueron divididos respectivamente por 5 y por 10.

Tabla 11.- Resumen de parámetros estadísticos univariantes

Muestra	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Media	52,11	152,53	17,37	239,26	703,53	125,63	2013,37	3869,79
Mediana	50,00	145,00	20,00	246,00	703,00	126,00	1915,00	3943,00
Desv. típico	17,51	21,11	12,84	21,22	69,99	9,29	337,41	488,28
Varianza	306,4	445,71	164,91	450,32	4899,04	86,25	113845,3	238419,2
Curtosis	0,08	5,36	1,47	7,54	4,52	2,36	9,60	-0,46
Asimetría	0,27	2,01	0,73	-2,45	1,74	-1,51	2,88	-0,07
Rango	70,00	88,00	50,00	101,00	302,00	35,00	1577,00	1886,00
Mínimo	20,00	133,00	0,00	167,00	621,00	102,00	1644,00	2946,00
Máximo	90,00	221,00	50,00	268,00	923,00	137,00	3221,00	4832,00

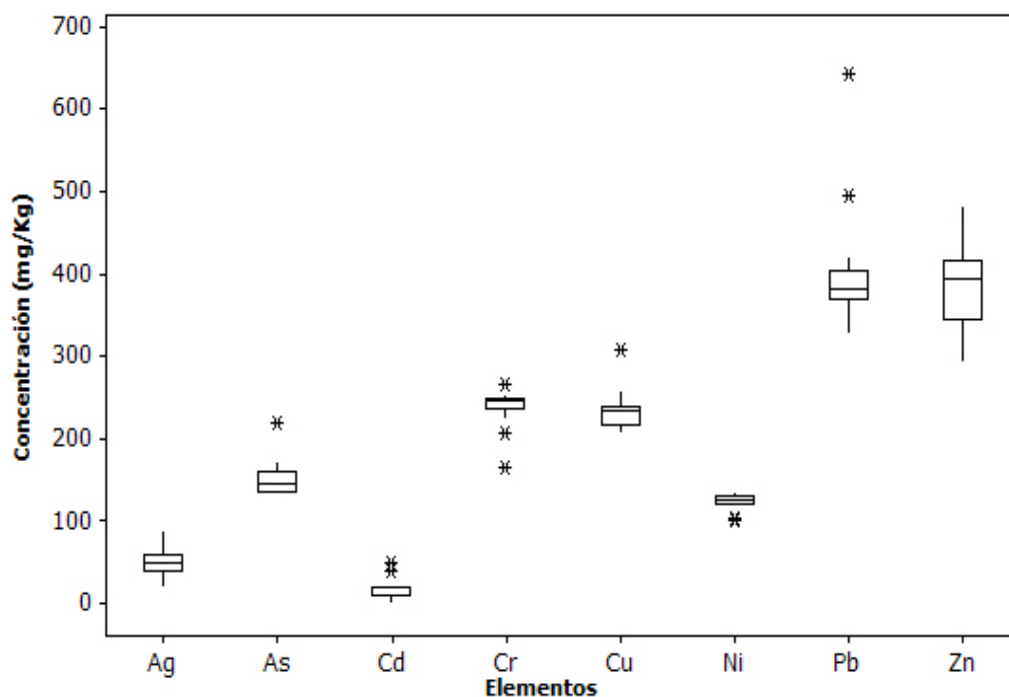


Figura 25.- Gráficos de caja y bigotes (boxplots) de los contenidos totales

En el gráfico se observa que Pb y Zn aparecen a niveles con un orden de magnitud más grande que el resto de los elementos. Algunos elementos presentan distribuciones sesgadas, con colas hacia valores elevados como Ag, As, Cu y Pb debido a que poseen coeficientes de sesgo positivos, y sus medias son mayores que las medianas. En cambio, Cr, Ni y Zn no presentan distribuciones sesgadas. En el gráfico se observa la existencia de varios elementos anómalos a excepción de Ag y Zn.

4.2.2. Análisis en Componentes Principales

El primer paso para este análisis (aunque transparente al usuario en los paquetes estadísticos habituales) es la construcción de la matriz de correlación de las variables, que en nuestro caso aparece en la Tabla 12, con los valores significativos en negrita.

Tabla 12.- Matriz de correlación de los contenidos totales

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1,000							
As	0,365	1,000						
Cd	<i>0,124</i>	-	1,000					
Cr	<i>0,383</i>	0,760	-	1,000				
Cu	<i>0,145</i>	<i>0,002</i>	<i>0,096</i>	-	1,000			
Ni	-0,559	-0,727	-0,393	0,786	-0,661	1,000		
Pb	<i>0,013</i>	<i>0,000</i>	<i>0,096</i>	<i>0,002</i>	<i>0,002</i>	-0,494	1,000	
Zn	0,746	0,530	0,653	-0,661	-	<i>0,031</i>	-0,848	1,000
	<i>0,000</i>	<i>0,019</i>	<i>0,002</i>	<i>0,002</i>	-	-	<i>0,000</i>	-
	-0,354	-0,403	-0,064	0,786	-0,494	1,000		
	<i>0,137</i>	<i>0,087</i>	<i>0,793</i>	<i>0,000</i>	<i>0,031</i>	-		
	0,598	0,722	0,463	-0,926	0,784	-0,848	1,000	
	<i>0,007</i>	<i>0,000</i>	<i>0,046</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	<i>0,000</i>	-	
	0,514	0,527	0,735	-0,238	0,686	0,140	0,302	1,000
	<i>0,024</i>	<i>0,020</i>	<i>0,000</i>	<i>0,327</i>	<i>0,001</i>	<i>0,569</i>	<i>0,209</i>	-

En cursiva aparecen los valores de p a posteriori con un $\alpha = 0,05$

El valor de $r_{\text{crítico}}$ con $\alpha = 0,05$ y $19-2 = 17$ g.d.l es 0,455. El valor de p a posteriori nos dice la fuerza con la que se mantiene la H_0 de que $r = 0$ (no hay correlación). Un valor de p a posteriori menor de 0,05 indica que la correlación es significativa, y tanto más cuanto más pequeño sea p. En la Tabla 12 se observan correlaciones significativas (rojo) y correlaciones no significativas (azul). De entre las significativas el Pb y el Cu parecen ser los elementos más correlacionados con el resto.

El siguiente paso del ACP es la construcción de la matriz de cargas (loadings), es decir de los coeficientes que permiten obtener los valores (o puntuaciones de las nuevas variables), que aparece en la Tabla 13. En dicha Tabla también aparecen los valores propios λ_i , de la matriz de correlación. La cantidad de varianza o de información que explicará cada una de las nuevas variables o factores, se obtiene a partir del cociente $\lambda_i/\sum\lambda_i$. Son significativos aquellos factores cuyo $\lambda_i > 1$, ya que eso implica que explican más información que una variable original. Hay pues, dos factores significativos, señalados en negrita, que explicarán entre los dos el 81,76% de la información de la Tabla 10.

Tabla 13.- Cargas (loadings) de los contenidos totales

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	0,724	0,084	0,607	-0,256	0,174	0,068	0,020	0,002
As	0,801	0,094	-0,492	-0,298	-0,043	0,110	-0,054	0,037
Cd	0,684	0,559	-0,300	0,237	0,265	0,006	0,043	-0,003
Cr	-0,874	0,380	0,106	0,134	-0,028	0,245	-0,036	-0,013
Cu	0,898	0,161	0,277	0,258	-0,091	-0,030	-0,114	0,052
Ni	-0,640	0,726	0,003	-0,180	0,062	-0,118	-0,110	-0,031
Pb	0,929	-0,341	-0,045	0,057	-0,026	0,034	-0,061	-0,101
Zn	0,602	0,746	0,081	-0,034	-0,251	-0,014	0,094	-0,023
Valor propio	4,840	1,700	0,797	0,331	0,179	0,093	0,044	0,016
% Varianza	60,50	21,26	9,96	4,14	2,23	1,16	0,55	0,20
% Var.acum.	60,50	81,76	91,71	95,86	98,09	99,25	99,80	100,00

En dicha tabla aparecen en negrilla los valores máximos de los coeficientes para cada elemento analizado. Casi todos, a excepción de Ni y Zn, aparecen concentrados en el primer factor. La representación gráfica de las cargas de los dos primeros factores, permitirá visualizar un 81,76 % de las relaciones entre los elementos analizados, tal como se expone en la Figura 26.

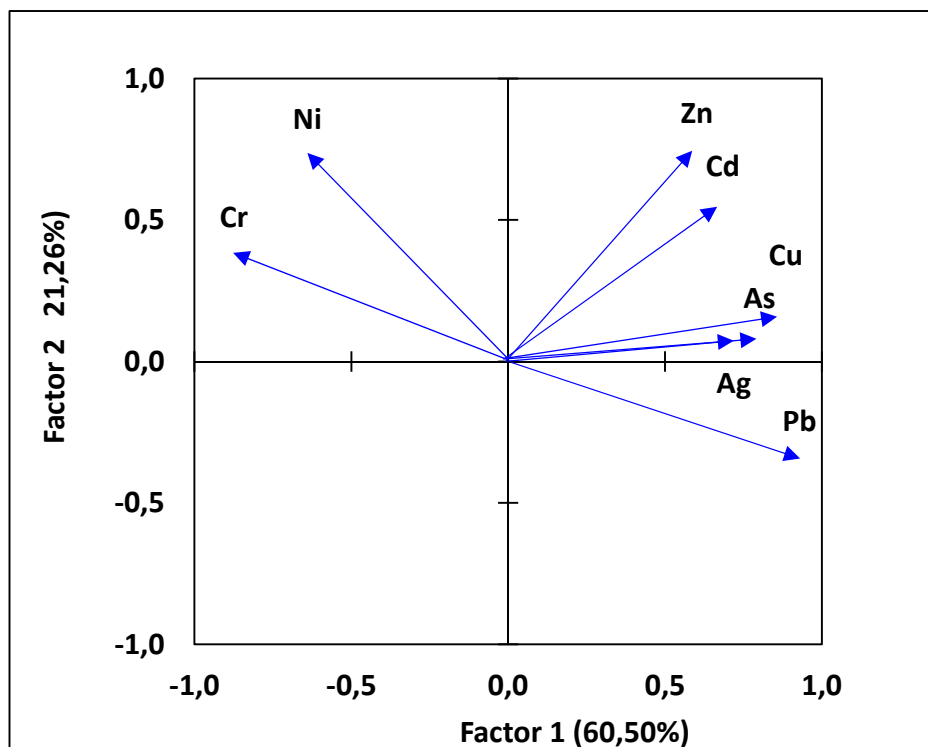


Figura 26.- Gráfico de cargas de contenidos totales

Las relaciones entre los elementos se deducen de las agrupaciones que se producen en la Figura 26: cuanto más cerca estén los elementos en ella, más parecido será su comportamiento y a la inversa. Podemos apreciar que Ni y Cr tienen un comportamiento muy diferente con respecto a Pb, Ag, As y Cu, que a su vez se diferencian también algo de Cd y Zn. Por tanto, se observan tres agrupaciones de elementos Pb-Ag-As-Cu, Cd-Zn y Ni-Cr.

A continuación se construyen las nuevas variables para cada una de las muestras, lo que da lugar a la llamada matriz de puntuaciones (scores), que se muestra en la Tabla 14. La representación gráfica de los dos primeros componentes (Figura 27), explica un 81,76 % de la información presente en la Tabla 10, en lo correspondiente a las relaciones entre las muestras analizadas.

Tabla 14.- Puntuaciones (scores) de los contenidos totales

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
L2-1	0,694	0,573	-0,391	1,136	1,978	0,802	1,288	-1,404
L2-2	3,657	-0,188	-0,689	-0,032	-0,079	-0,398	-0,784	0,523
L2-3	0,709	-2,638	0,255	-0,345	-0,842	0,745	0,447	-1,569
L2-4	-0,843	-1,608	-0,160	-0,281	0,593	-0,279	-0,246	-0,548
L2-5	-0,609	-0,637	1,223	-0,818	-0,074	0,063	0,072	-0,602
L2-7	-0,481	0,007	-0,473	0,799	1,119	-0,064	-2,202	-0,507
L2-8	-0,616	-0,423	-0,819	1,616	0,777	-0,247	0,641	0,754
L2-9	-0,951	-1,196	-0,426	0,443	-0,907	1,130	-0,858	1,426
L2-10	-0,110	0,038	-0,212	1,377	-0,617	-0,589	0,752	0,814
L3-1	0,072	0,038	0,544	0,445	0,588	1,049	0,534	2,150
L3-2	-0,039	1,418	1,892	0,831	-0,558	1,698	-1,204	-0,476
L3-3	0,024	1,008	1,352	1,001	-0,775	-1,303	0,259	-1,300
L3-4	0,057	-0,241	1,783	-1,408	1,595	-1,941	-0,505	1,247
L3-5	-0,131	0,047	0,533	0,105	-1,538	-1,117	0,897	0,026
L3-6	-0,182	0,931	-0,837	-1,615	-0,016	0,844	-1,373	-0,417
L3-7	-0,133	0,642	-0,112	-1,435	0,628	0,775	1,659	0,122
L3-8	0,065	0,827	-0,931	-0,394	-1,832	-0,344	-0,076	0,501
L3-9	-0,236	0,849	-0,664	-1,336	-0,164	0,684	1,108	0,015
L3-10	-0,946	0,554	-1,865	-0,090	0,124	-1,509	-0,408	-0,755
Valor propio	4,840	1,700	0,797	0,331	0,179	0,093	0,044	0,016
% Varianza	60,500	21,255	9,958	4,143	2,234	1,161	0,550	0,198
% Var.acum.	60,500	81,756	91,714	95,857	98,091	99,252	99,802	100,0

La gráfica de componentes se interpreta como la de cargas. Por tanto, se aprecia una diferenciación de las muestras a lo largo del eje de ordenadas. Las muestras L3 tienden a estar situadas en la parte de arriba, mientras que las muestras L2 se localizan en la parte de abajo. Únicamente hay una excepción notable, que es la muestra L2-1 que aparece francamente ubicada en la zona opuesta. También se aprecia que todas las muestras se agrupan en la parte central del gráfico, con excepción de las muestras L2-2 y L2-3.

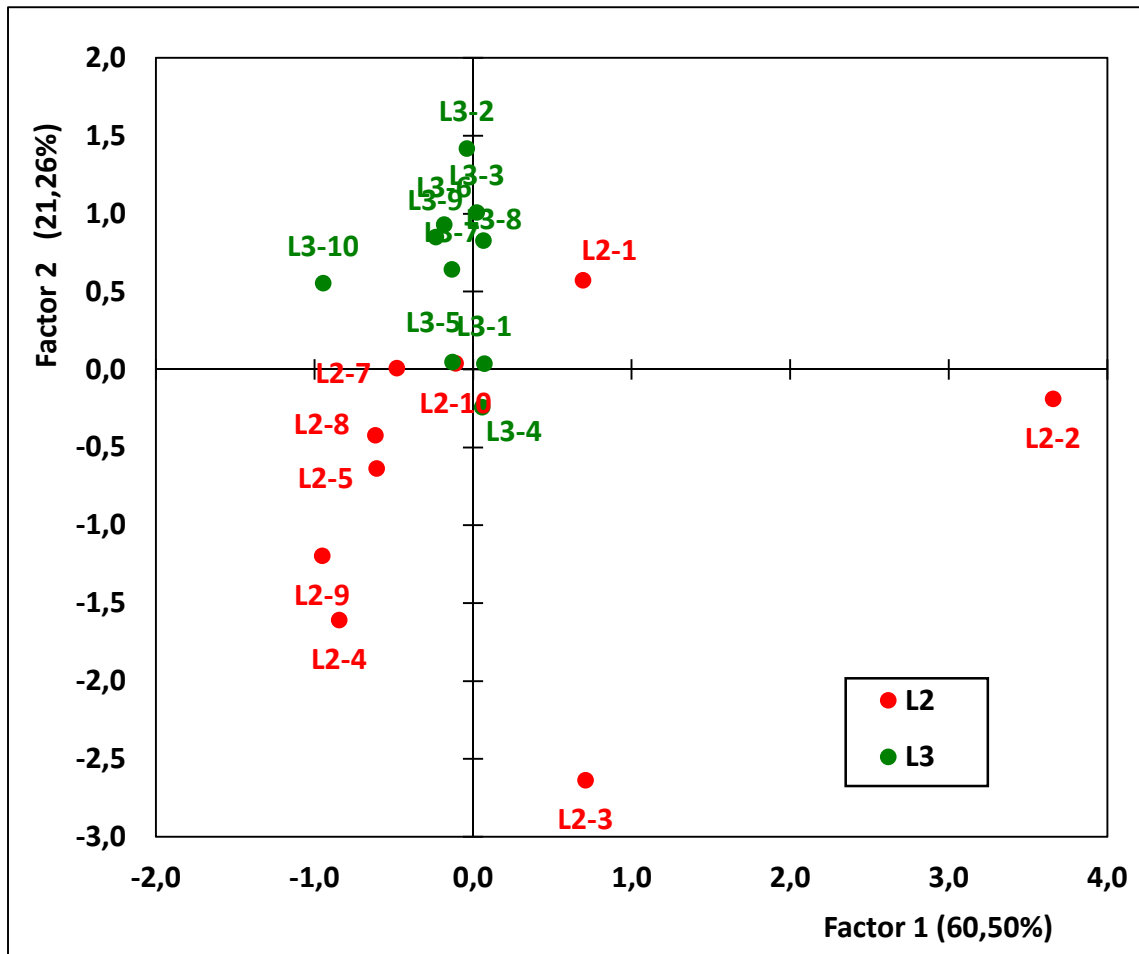


Figura 27.- Gráfico de puntuaciones de contenidos totales

La combinación de las Figuras 26 y 27, constituye lo que se denomina gráfica bivariada, en la que se representan conjuntamente cargas y puntuaciones en un mismo espacio abstracto (el constituido por los dos primeros factores). Dichas gráficas bivariadas permiten apreciar de forma más rápida las relaciones globales entre las variables (metales analizados) y las muestras (residuos). La Figura 28 muestra dicha gráfica para el caso de los metales totales.

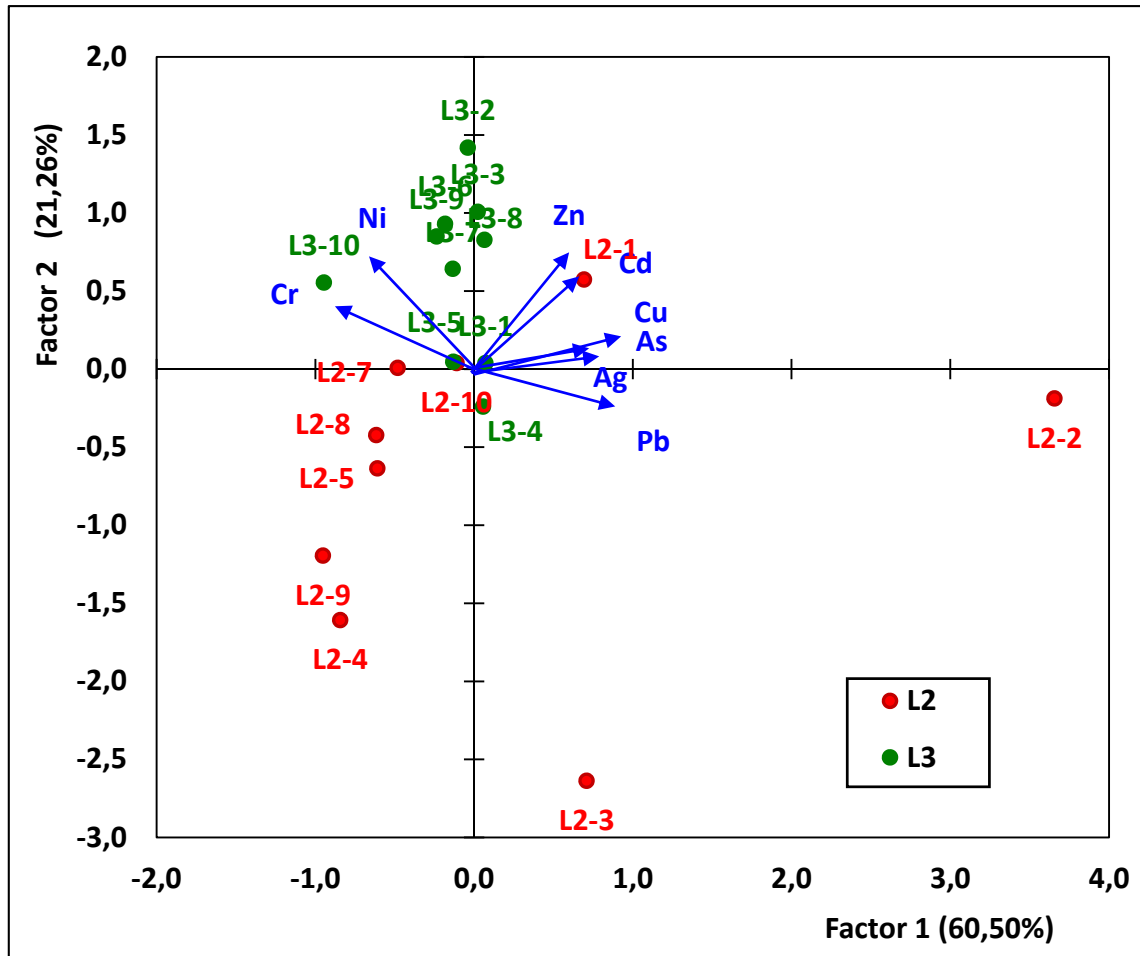


Figura 28.- Gráfico bivariado de contenidos totales

La interpretación del gráfico bivariado es igual de intuitiva que en los dos casos anteriores. Así, las muestras que aparezcan en la misma zona del espacio abstracto que algunos de los elementos analizados, tendrán en general valores de concentración más altos en dichos elementos. En nuestro caso, se aprecia que las muestras L3 (con excepción de la L3-4) se encuentran más cerca de los elementos analizados, pues se encuentran en la zona del gráfico al que éstos “apuntan”. Las muestras L2 (con excepción de la L2-1 y la L2-2) aparecen en una oposición opuesta a los elementos. Esto significa que, en general, las muestras L3 tienen contenidos más altos que las muestras L2.

Todas estas conclusiones deben ser matizadas por el hecho de que el modelo de ACP con dos factores que hemos estado describiendo, deja sin explicar un 18,25 % de la información de la Tabla 10.

4.2.3.- Análisis de Conglomerados

Al contrario que en el ACP, los métodos de Análisis de Conglomerados (AC) no tratan de buscar un modelo matemático para concentrar la información, sino que simplemente tratan de presentarla en forma de dendrograma (diagrama en forma de árbol), en el que las variables (metales analizados) o los objetos (muestras de residuos) aparecen agrupados en función de su similitud, siendo su interpretación rápida e intuitiva.

En primer lugar se presenta en la Figura 29, el dendrograma correspondiente a los elementos analizados obtenido mediante el método de Ward, que origina los mejores resultados visuales, ya que minimiza la separación entre variables que se parecen mucho, a la vez que maximiza las diferencias entre las que se parecen poco.

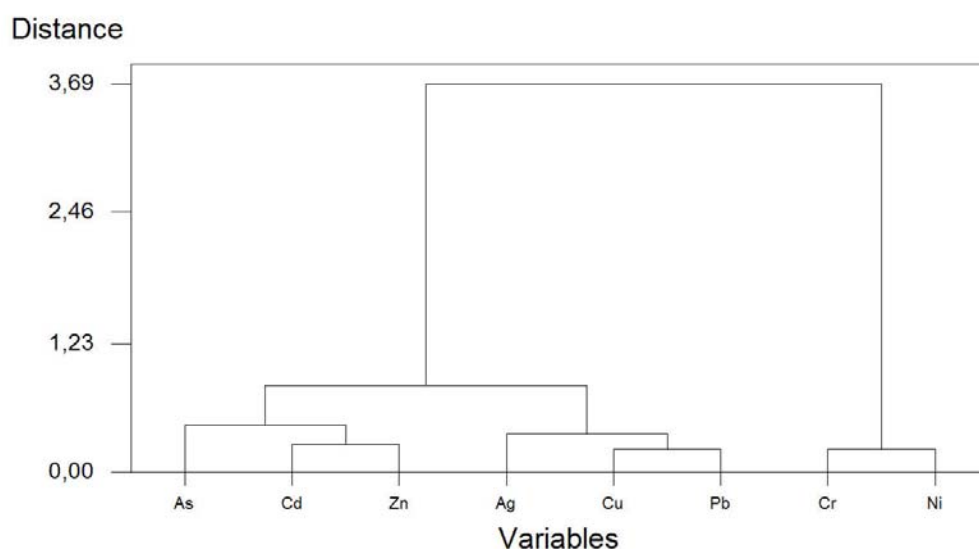


Figura 29.- Dendrograma de variables de contenidos totales

La figura 29 confirma la existencia de tres asociaciones de elementos diferentes para concentraciones totales: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn y Cr-Ni, ya detectado en el gráfico de cargas del ACP.

La Figura 30 presenta el dendrograma correspondiente a las muestras de residuos, obtenido también mediante el método Ward. De su observación, se deduce la presencia de dos grupos de muestras L2 y L3 todas ellas son muy parecidas, debido a que ambos grupos de muestras han sido tratadas de la misma forma, como ya se detectó en el gráfico de puntuaciones del ACP. También se intuye el agrupamiento en dos grupos opuestos de las muestras en función de su pertenencia a los dos cortes muestreados.

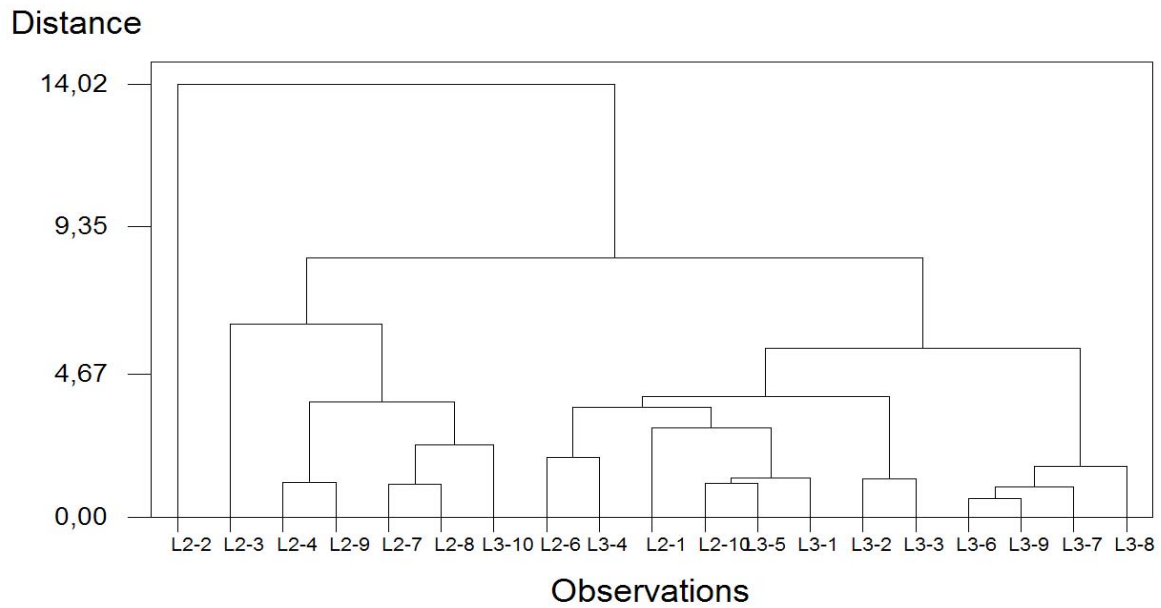


Figura 30.- Dendrograma de objetos de contenidos totales

En general, el AC confirma todas las conclusiones extraídas del ACP, lo que pone de manifiesto su complementariedad. Mientras el ACP trata de buscar un modelo matemático basado en unos factores ortogonales entre sí (que no comparten información), concentrando la mayor cantidad de información (81,76%) de la tabla de datos original, el AC representa toda la información, a partir del parecido entre objetos o variables.

4.3.- Contenidos pseudo-totales

Los contenidos pseudo-totales representan la cantidad movilizable de metales tóxicos en una muestra sólida (suelo o residuo), según dicha cantidad se puede conocer el riesgo que existe de contaminación al medioambiente, valores altos de concentraciones movilizables de metales tóxicos suponen un gran peligro medioambiental.

La Tabla 15 muestra los valores medios de los contenidos pseudo-totales, en mg/kg, obtenidos al analizar dos réplicas de cada una de las muestras disponibles.

4.3.1.- Evaluación de la peligrosidad medioambiental

A la hora de evaluar la peligrosidad de las muestras analizadas, debería bastar con comparar sus valores con los correspondientes valores guía o SQG (Sediment Quality Guidelines), que nos servirán también para nuestras muestras de residuos (jales). A pesar de la sencillez de la propuesta, lo cierto es que no existen criterios uniformes de consenso para tal fin. Mientras que tradicionalmente la peligrosidad se establecía comparando los valores encontrados con los niveles

Tabla 15.- Contenidos pseudo-totales (mg/kg)

Muestra	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	24,98	112,65	24,61	97,81	491,17	60,66	1498,63	2945,98
L2-2	53,27	130,30	29,94	91,39	584,13	51,63	2240,44	3415,42
L2-3	23,60	101,74	20,94	88,55	479,09	52,15	1659,31	2383,77
L2-4	15,32	87,47	20,12	113,51	423,04	62,75	1309,39	2199,52
L2-5	17,09	84,17	21,00	104,1	450,65	64,39	1303,35	2660,84
L2-7	14,85	97,17	23,28	108,18	450,11	66,42	1362,02	2542,96
L2-8	14,69	87,19	21,76	108,02	436,21	62,52	1318,27	2499,51
L2-9	14,06	89,69	22,04	105,21	430,19	62,68	1384,53	2430,75
L2-10	13,92	93,62	25,75	113,81	489,13	62,81	1441,61	2942,17
L3-1	23,32	96,78	24,70	107,37	495,68	66,49	1531,95	3065,09
L3-2	39,41	84,36	24,70	107,06	511,65	67,8	1345,00	3269,97
L3-3	37,64	88,82	26,96	124,8	545,66	73,24	1437,81	3468,45
L3-4	37,83	98,98	25,14	123,45	538,26	74,55	1611,3	3139,26
L3-5	16,58	96,93	24,24	119,84	489,4	67,36	1428,64	3179,67
L3-6	19,59	126,69	27,89	115,82	466,47	72,36	1437,79	3172,47
L3-7	19,36	119,5	26,54	118,39	450,59	71,54	1387,73	3142,00
L3-8	17,10	124,95	28,21	115,83	483,75	70,71	1510,00	3391,49
L3-9	17,39	128,14	27,78	126,07	471,42	76,22	1464,14	3388,17
L3-10	16,87	111,57	26,65	122,85	426,9	74,86	1272,32	2856,96

fondo del material examinado, recientemente se empezaron a tomar en consideración los efectos biológicos causados (Burton, 2002). No obstante, existen multitud de criterios, ninguno de ellos con el necesario consenso (Crane, 2003) que se aplican en los diferentes países (CEDEX, 1994). Incluso en Europa, donde existe la Directiva Marco sobre el Agua (Water Framework Directive) es de obligado cumplimiento para los estados miembros, solo recientemente se ha empezado a considerar a los sedimentos como susceptibles de ser incorporados en la misma (Comisión Europea, 2012). En resumen, aunque la idea es muy atractiva y de fácil implementación, en la práctica no tiene validez alguna. La Tabla 16 muestra unos ejemplos característicos.

Tabla 16.- Algunos niveles guía para sedimentos (mg/kg)

Nivel guía	Elemento						
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
CEDEX Acción 1	200	100	100	500	80	1	120
CEDEX Acción 2	1000	400	400	3000	200	5	600
Effects Range Low (ERL)	80	30	70	120	33	5	35
Effects Range Medium (ERM)	145	50	390	270	85	9	110

CEDEX Acción 1 y 2 se refieren, respectivamente, a niveles de concentración que implican el vertido controlado (CEDEX 1993), mientras que ERL es el nivel por debajo del cual un sedimento origina raramente efectos perjudiciales y ERM es el nivel por encima del cual es muy probable que dichos efectos se produzcan (Burton, 2002). Véase Burton (2002) para más criterios de calidad.

En cualquier caso, los valores encontrados están muy por encima de cualquiera de los criterios de calidad examinados, por lo que se puede decir que los residuos ofrecen un peligro medioambiental alto.

4.3.2. Análisis estadístico univariante

La Tabla 17 muestra un resumen de los parámetros estadísticos más habituales, de los contenidos pseudo-totales de las muestras de residuos analizadas. La Figura 31 por su parte, muestra un gráfico de caja y bigotes (box-plot) de los contenidos pseudo-totales, que permite una mejor visualización de dichos parámetros. Las concentraciones de Pb y Zn fueron divididos respectivamente por 5 y por 10.

Tabla 17.- Resumen de parámetros estadísticos univariantes

Parámetro	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Media	22,99	103,20	24,86	111,16	479,66	66,38	1470,75	2952,34
Error típico	2,53	3,69	0,64	2,48	9,89	1,60	48,88	90,11
Mediana	17,39	97,17	24,70	113,51	479,09	66,49	1437,79	3065,09
Desv. típica	11,02	16,06	2,78	10,79	43,10	6,98	213,08	392,80
Varianza	121,4	258,06	7,74	116,40	1858,02	48,77	45404,36	154288,1
Curtosis	1,90	-1,23	-0,84	-0,22	0,49	0,14	9,86	-1,01
Assimetría	1,60	0,54	-0,11	-0,59	0,82	-0,66	2,83	-0,48
Rango	39,35	46,13	9,82	37,52	161,09	24,59	968,12	1268,93
Mínimo	13,92	84,17	20,12	88,55	423,04	51,63	1272,32	2199,52
Máximo	53,27	130,30	29,94	126,07	584,13	76,22	2240,44	3468,45

En el gráfico (Figura 31) se observa que Pb y Zn aparecen a niveles un orden de magnitud más grande que el resto de los elementos. Algunos elementos presentan distribuciones sesgadas, con colas hacia valores elevados como Ag, As, Cu y Pb, debido a que poseen coeficientes de sesgo positivos, y sus medias son mayores que las medianas. En cambio Cd, Cr, Ni y Zn no presentan distribuciones sesgadas. En el gráfico se observa la existencia de tres elementos anómalos Ag, Cu y Pb.

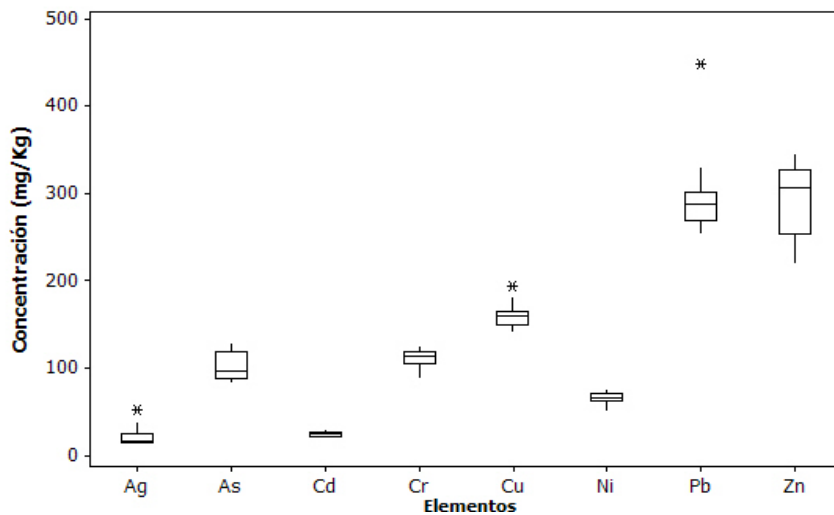


Figura 31.- Gráficos de caja y bigotes (boxplots) de los contenidos pseudo-totales

4.3.3. Análisis en Componentes Principales

Para este análisis lo primero es la construcción de la matriz de correlación de las variables, como ya se expuso anteriormente, que aparece en la Tabla 18, con los valores significativos en negrita.

Tabla 18.- Matriz de correlación de los contenidos pseudo-totales

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1,000							
As	0,144 <i>0,557</i>	1,000						
Cd	0,432 <i>0,065</i>	0,763 <i>0,000</i>	1,000					
Cr	-0,235 <i>0,333</i>	0,061 <i>0,805</i>	0,325 <i>0,175</i>	1,000				
Cu	0,883 <i>0,000</i>	0,203 <i>0,405</i>	0,550 <i>0,015</i>	-0,128 <i>0,602</i>	1,000			
Ni	-0,190 <i>0,437</i>	0,137 <i>0,577</i>	0,364 <i>0,125</i>	0,920 <i>0,000</i>	-0,142 <i>0,561</i>	1,000		
Pb	0,713 <i>0,001</i>	0,489 <i>0,034</i>	0,465 <i>0,045</i>	-0,474 <i>0,040</i>	0,754 <i>0,000</i>	-0,514 <i>0,024</i>	1,000	
Zn	0,529 <i>0,020</i>	0,520 <i>0,022</i>	0,878 <i>0,000</i>	0,383 <i>0,106</i>	0,693 <i>0,001</i>	0,440 <i>0,059</i>	0,368 <i>0,121</i>	1,000

En cursiva aparecen los valores de p a posteriori con un $\alpha = 0,05$

El valor de r_{critico} con $\alpha = 0,05$ y $19-2 = 17$ g.d.l es 0,455. De las correlaciones significativas, señaladas en rojo en la Tabla 18, parece deducirse que el Pb es el elemento más correlacionado con el resto, mientras que el Cr y el As son los elementos menos correlacionados con los demás.

El siguiente paso del ACP es la construcción de la matriz de cargas (loadings), es decir de los coeficientes que permiten obtener los valores (o puntuaciones de las nuevas variables), que aparece en la Tabla 19. Esta tabla además de exponer la matriz de cargas, expone el listado de valores propios a partir de los cuales se conoce la cantidad de varianza o información que explicará cada una de las nuevas variables o factores. Por tanto, podemos decir que hay dos factores significativos, señalados en negrita, que explicarán entre los dos el 81,19% de la información de la Tabla 15.

Tabla 19.- Cargas (loadings) de los contenidos pseudo-totales

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ag	0,787	-0,334	0,421	0,154	-0,250	0,050	-0,050	-0,001
As	0,625	0,220	-0,730	0,089	-0,087	-0,091	-0,038	0,049
Cd	0,854	0,408	-0,228	-0,092	0,002	0,199	0,056	0,011
Cr	0,002	0,937	0,203	0,199	0,181	0,045	-0,076	0,016
Cu	0,871	-0,233	0,391	-0,037	0,131	-0,081	0,048	0,087
Ni	0,034	0,964	0,163	0,093	-0,128	-0,089	0,101	-0,030
Pb	0,782	-0,538	-0,163	0,192	0,163	-0,021	0,033	-0,081
Zn	0,848	0,432	0,119	-0,258	0,015	-0,074	-0,066	-0,059
Valor propio	3,830	2,665	1,024	0,193	0,163	0,073	0,031	0,021
% Varianza	47,88	33,31	12,80	2,41	2,04	0,91	0,39	0,27
% Var. acum.	47,88	81,19	93,99	96,40	98,43	99,35	99,73	100,00

En dicha Tabla aparecen en negrita los valores mayores de los coeficientes para cada elemento analizado. Se observa que casi todos ellos, a excepción del Cr y Ni, aparecen concentrados en el primer factor, mientras que el Cr y Ni lo están en el segundo. La representación gráfica de las cargas de los dos primeros factores, permitirá visualizar un 81,19 % de las relaciones entre los elementos analizados, tal como se expone en la Figura 32.

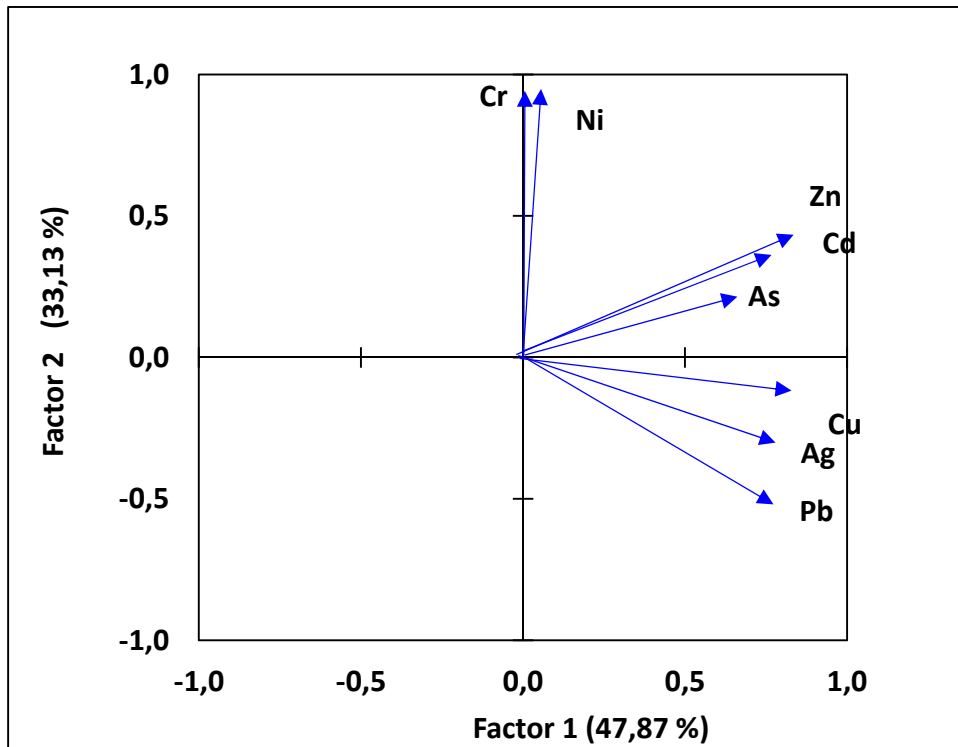


Figura 32.- Gráfico de cargas de contenidos pseudo-totales

En la Figura 32 se observa que el Ni y Cr tienen un comportamiento muy diferente con respecto al Pb, Ag y Cu, y estos a su vez tienen un comportamiento algo diferente con respecto al As, Cd y Zn, pero mucho más aun con respecto al Ni y al Cr. Esto se debe a la concentración de estos elementos en la misma zona de la gráfica, cuanto más concentrados estén esos elementos en una zona del gráfico, su comportamiento será mucho más parecido. Se observa que tenemos elementos a valores positivos en la zona de arriba de la gráfica que se parecerán más y elementos con valores negativos en la zona de debajo de la gráfica que se parecerán menos. Por tanto, se observan tres agrupaciones de elementos Pb-Ag-Cu, As-Cd-Zn y Ni-Cr.

A continuación se construyen las nuevas variables para cada una de las muestras, lo que da lugar a la llamada matriz de puntuaciones (scores), que no se muestra por no alargar la memoria. La representación gráfica de los dos primeros componentes de dicha matriz (Figura 33), explica un 81,19 % de la información presente en la Tabla 15, en lo correspondiente a las relaciones entre las muestras analizadas.

Como se puede observar en la Figura 33, se da de nuevo una diferenciación de las muestras a lo largo del eje y, concentrándose las muestras L3 en la parte de arriba y las L2 en la parte de abajo, no habiendo ahora excepciones tan marcadas como en el caso de los metales pseudo-totales. Otra vez las muestras se agrupan en la parte central del gráfico, con L2-3 y sobre todo L2-2 como excepciones.

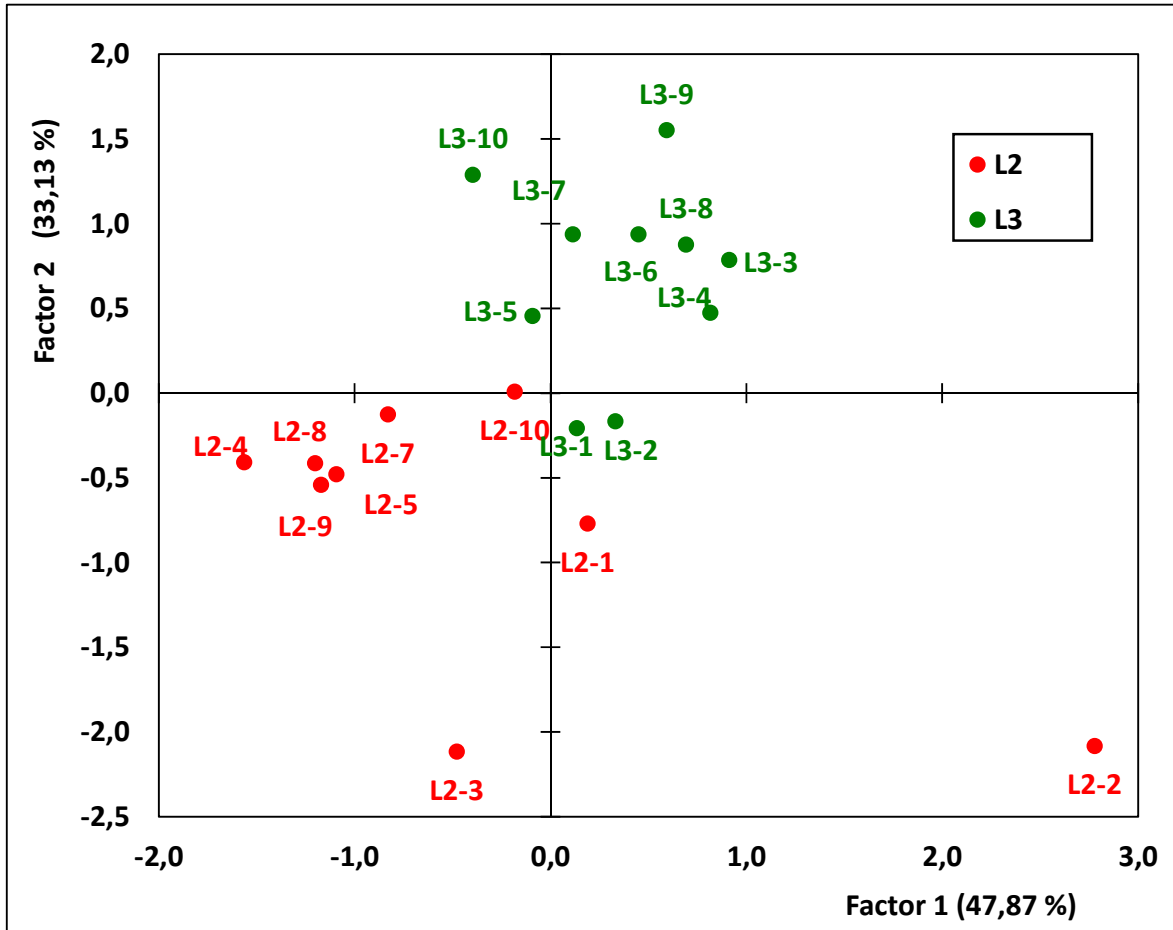


Figura 33.- Gráfico de puntuaciones de contenidos pseudo-totales

Una información más completa de las relaciones entre muestras y metales, la proporciona el gráfico bivariado, en el que se representan de manera conjunta y un mismo espacio abstracto, las cargas de las variables (metales analizados) y las puntuaciones de las muestras (residuos). La Figura 34 muestra dicha gráfica para el caso de los metales pseudo-totales.

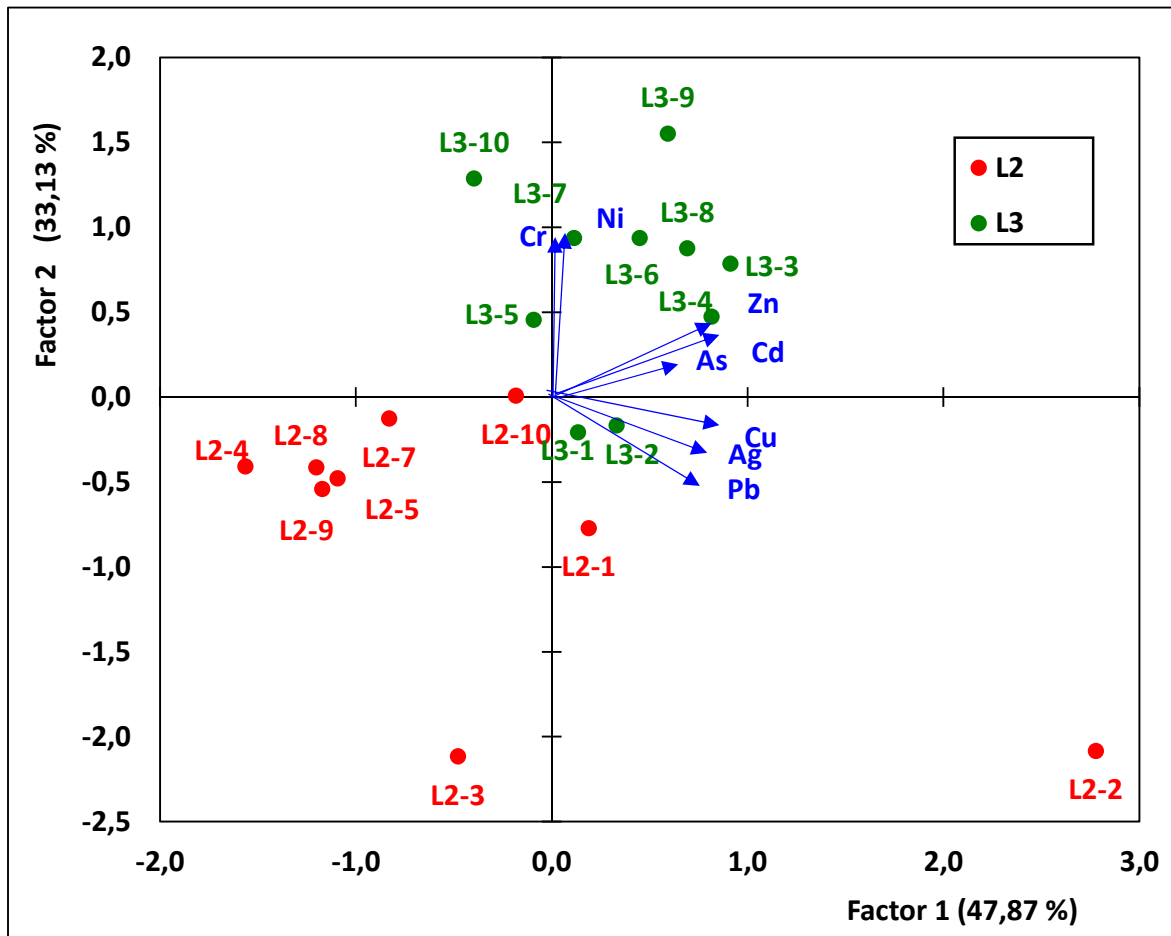


Figura 34.- Gráfico bivariado de contenidos pseudo-totales

Ahora la cercanía entre las muestras L3 y los metales es todavía mayor que en el caso de los metales totales. Eso conduce a poder decir que las muestras L3 (y la muestra L2-2) deberán tener contenidos pseudo-totales generalmente más altos que las muestras L2, ya que están en la zona a la que “apuntan” los elementos analizados.

Todas estas conclusiones deben ser matizadas por el hecho de que el modelo de ACP con dos factores que hemos estado describiendo, deja sin explicar un 18,81 % de la información de la Tabla 15.

4.3.4.- Análisis de Conglomerados

Como en el caso del contenido total visto anteriormente, el procedimiento para construir el dendrograma se ha preferido el método de Ward, que origina los mejores resultados visuales. Los dendrogramas de variables y objetos aparecen respectivamente en las Figuras 35 y 36.

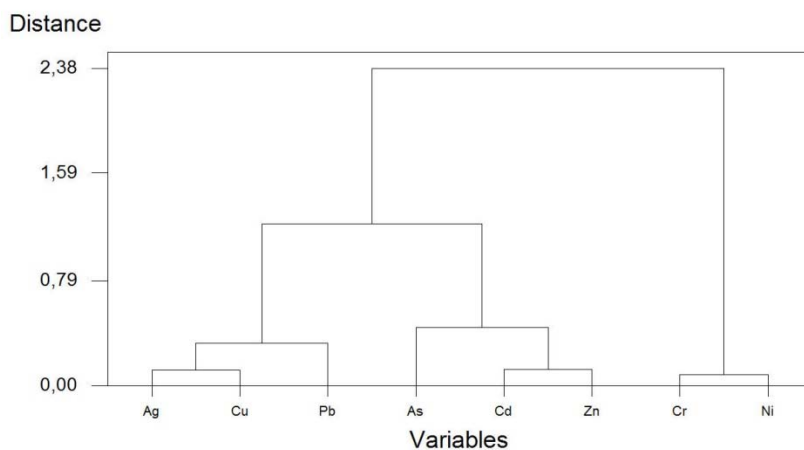


Figura 35.- Dendrograma de variables de contenidos pseudo-totales

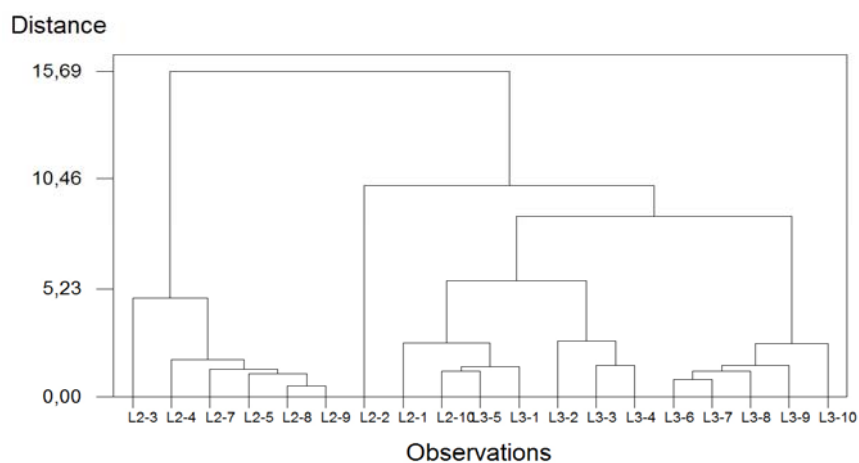


Figura 36.- Dendrograma de objetos de contenidos pseudo-totales

En la Figura 35 se confirma la existencia de tres asociaciones de elementos diferentes para concentraciones pseudo-totales: Ag-Cu-Pb, As-Cd-Zn y Cr-Ni, ya detectado en el gráfico de cargas del ACP y que también aparecen para los contenidos totales.

Por su parte, de la observación de la Figura 36 se deduce la presencia de dos grupos de muestras, uno de los cuales está formado exclusivamente por muestras L2. El otro gran grupo también contiene sub-grupos en los que las muestras se agrupan en función de su procedencia (L2 o L3). Todo ello vuelve a confirmar, por una parte, lo visto en el ACP y por otra, la coherencia interna del parecido entre las muestras pertenecientes a un mismo corte.

4.4.- Fraccionamiento químico

El fraccionamiento químico B.C.R. permite dividir los contenidos pseudo-totales en 4 fracciones: 1, 2, 3 y 4 (Residual), de disponibilidad decreciente. La Tabla 20 muestra los resultados medios obtenidos, en mg/kg, al analizar 2 réplicas, de las 3 primeras muestras de cada uno de los dos cortes. Cabe resaltar que la Fracción 4 (Residual) se obtuvo por diferencia de la suma de las Fracciones 1, 2 y 3, del contenido pseudototal (Tabla 15).

Tabla 20.- Fraccionamiento químico B.C.R. (mg/kg)

Muestra	Fracción	Elemento							
		Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
L2-1	1	0,059	4,594	11,182	0,471	143,831	5,645	131,063	1492,55
L2-2	1	0,942	6,297	14,6	0,379	143,146	4,402	167,869	1553,503
L2-3	1	0,939	6,203	10,736	0,14	155,805	5,18	189,893	1281,796
L3-1	1	0,403	1,54	11,015	0,214	148,46	5,671	161,918	1490,923
L3-2	1	0,715	1,15	12,113	0,334	179,883	6,205	173,577	1886,885
L3-3	1	0,756	1,376	12,169	0,208	178,317	5,834	167,305	1859,984
L2-1	2	9,079	14,309	5,093	4,946	123,007	8,701	1188,40	1323,757
L2-2	2	12,926	24,021	7,314	4,196	266,769	8,531	1914,97	1600,209
L2-3	2	7,544	15,322	5,471	4,125	352,121	8,12	1319,54	939,973
L3-1	2	8,738	10,516	6,385	4,819	245,597	8,574	1160,86	1257,062
L3-2	2	12,309	11,066	7,018	4,95	242,704	8,516	1029,80	1321,226
L3-3	2	10,912	8,12	7,08	4,936	248,172	8,806	1044,57	1322,665
L2-1	3	4,209	1,289	5,445	8,509	75,279	9,502	177,199	234,271
L2-2	3	6,49	1,782	5,907	7,791	95,934	7,453	271,508	257,399
L2-3	3	5,148	2,069	4,053	7,314	98,366	8,016	227,813	197,222
L3-1	3	3,755	1,035	4,601	9,205	72,696	9,448	223,441	223,603
L3-2	3	4,303	1,973	2,742	9,119	81,019	9,804	248,595	219,806
L3-3	3	4,55	1,979	5,595	9,229	81,708	9,938	236,247	223,653
L2-1	4	11,633	92,458	2,89	83,884	149,052	36,812	153,253	<LD
L2-2	4	32,912	98,2	2,118	79,024	78,282	31,243	30,245	4,309
L2-3	4	9,969	78,146	0,681	76,971	<LD	30,834	57,347	<LD
L3-1	4	10,424	83,688	2,7	93,131	28,927	42,797	131,542	93,501
L3-2	4	22,083	70,17	2,828	92,657	8,044	43,274	34,226	<LD
L3-3	4	21,421	77,345	2,115	110,427	37,463	48,662	155,15	62,148

4.4.1.- Fraccionamiento medio

A partir de los resultados de la Tabla 19, se pueden calcular los valores de fraccionamiento medio de cada uno de los elementos, que se muestran en la Tabla 21.

Tabla 21.- Fraccionamiento B.C.R. medio

Fracción	Elemento							
	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
1	0,636	3,527	11,969	0,291	158,240	5,490	165,271	1594,274
2	10,252	13,892	6,393	4,662	246,395	8,541	1276,363	1294,149
3	4,742	1,688	4,724	8,528	84,167	9,027	230,801	225,992
4 (Residual)	18,074	83,335	2,222	89,349	29,095	38,937	93,627	-22,968

Los valores aparecen representados en forma de diagrama de barras en la Figura 37. Hay que recordar que, en el fraccionamiento químico B.C.R., la movilidad y disponibilidad de los metales tóxicos, y por tanto su potencial peligrosidad medioambiental, va disminuyendo en el orden $1 > 2 > 3 > 4$ (Residual), y de ahí el código de colores elegido para la representación gráfica.

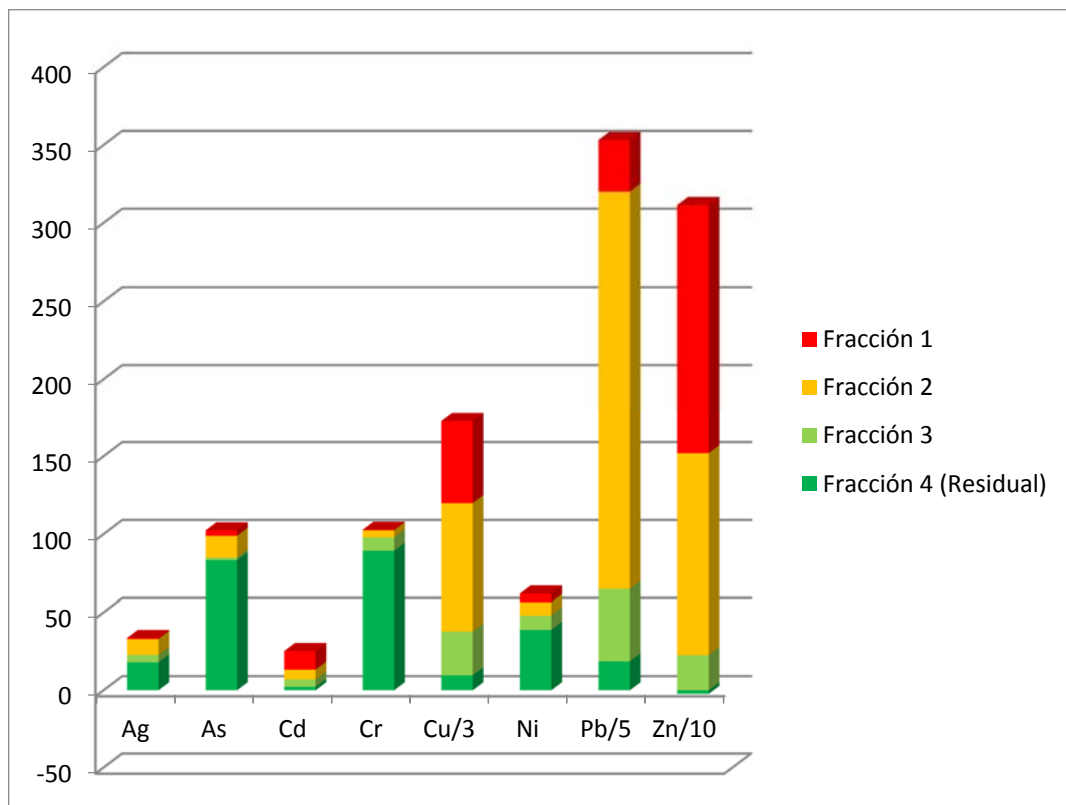


Figura 37.- Fraccionamiento B.C.R. medio

A la vista de las anteriores tabla y figura, se aprecia que los elementos tales como el Ag, As, Cr y Ni aparecen mayoritariamente en la Fracción 4 (Residual) que es la menos disponible, en cambio el Cu y el Pb aparecen mayoritariamente en la Fracción 2, el Zn se encuentra repartido entre la Fracción 1 y 2 y el Cd se encuentra mayoritariamente en la Fracción 1, que son las más disponibles. Si esto se combina con el alto contenido pseudototal medio para el Cd, Cu, Pb y Zn, además de que son elementos muy tóxicos, se puede inferir que la peligrosidad medioambiental de las muestras es muy elevada.

Conviene en este punto recordar que en este Apartado 4.5 solo se estudian resultados de 6 muestras (las más superficiales) de las 19 disponibles. Por tanto, las posibles conclusiones serán necesariamente parciales y deberán confirmarse en un estudio posterior.

4.4.2.- Análisis en Componentes Principales

Se muestra ahora de forma más resumida, el tratamiento mediante ACP de los datos de la Tabla 21. La Tabla 23 muestra la matriz de correlación, con los valores significativos en negrita.

Tabla 22.- Matriz de correlación del fraccionamiento químico B.C.R.

	Ag	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn
Ag	1,000							
As	0,770 <i>0,000</i>	1,000						
Cd	-0,643 <i>0,001</i>	-0,635 <i>0,001</i>	1,000					
Cr	0,723 <i>0,000</i>	0,952 <i>0,000</i>	-0,677 <i>0,000</i>	1,000				
Cu	-0,218 <i>0,306</i>	-0,431 <i>0,306</i>	0,463 <i>0,023</i>	-0,587 <i>0,003</i>	1,000			
Ni	0,713 <i>0,000</i>	0,929 <i>0,000</i>	-0,676 <i>0,000</i>	0,994 <i>0,000</i>	-0,565 <i>0,004</i>	1,000		
Pb	0,069 <i>0,749</i>	-0,248 <i>0,243</i>	0,044 <i>0,838</i>	-0,380 <i>0,067</i>	0,754 <i>0,000</i>	-0,340 <i>0,104</i>	1,000	
Zn	-0,484 <i>0,017</i>	-0,579 <i>0,003</i>	0,863 <i>0,000</i>	-0,680 <i>0,000</i>	0,690 <i>0,000</i>	-0,664 <i>0,000</i>	0,438 <i>0,032</i>	1,000

En cursiva aparecen los valores de p a posteriori con un $\alpha = 0,05$

El r_{critico} con $\alpha = 0,05$ y $24-2 = 22$ g.d.l. resulta ser 0,404.. En la Tabla 23 se observa el elevado número de correlaciones significativas (rojo), que implican a casi todos los elementos a excepción del Cu y el Pb

La matriz de cargas aparece en la Tabla 23 con los valores máximos de cada elemento señalados en negrilla. La representación gráfica de los dos primeros factores, permite visualizar un 84,22% de las relaciones entre los elementos analizados. Los valores propios de la matriz de correlación aparecen en la Tabla 23, muestran dos factores significativos, el Factor 1 explica el 64,92% de varianza y el Factor 2 el 19,29% de varianza. Todos los elementos, excepto el Pb aparecen en el primer factor.

Tabla 23.- Cargas (loadings) del fraccionamiento químico

Elemento	Factor o componente							
	1	2	3	4	5	6	7	
Ag	0,741	-0,526	0,081	-0,405	-0,052	0,026	0,007	0,001
As	0,898	-0,236	0,302	0,102	-0,042	-0,181	-0,046	0,007
Cd	-0,810	0,223	0,518	-0,078	-0,018	0,052	-0,124	0,000
Cr	0,958	-0,077	0,241	0,116	0,027	0,054	0,006	-0,029
Cu	-0,696	-0,629	0,090	0,141	-0,298	0,035	0,029	-0,001
Ni	0,944	-0,103	0,232	0,147	0,064	0,134	0,017	0,021
Pb	-0,426	-0,845	-0,216	0,077	0,214	0,010	-0,074	-0,002
Zn	-0,840	-0,185	0,464	-0,032	0,169	-0,042	0,116	0,000
Valor propio	5,1940	1,5434	0,7479	0,2425	0,1730	0,0601	0,0377	0,0014
% Varianza	64,92	19,29	9,35	3,03	2,16	0,75	0,47	0,02
% Var.acum.	64,93	84,22	93,57	96,60	98,76	99,51	99,98	100,00

Una vez calculadas las puntuaciones, que no se muestran, se pasa directamente a la gráfica bivariada (Figura 38) de los dos primeros factores, que permite visualizar el 84,22 % de la información presente en la Tabla 20. En ella se aprecia que todos los elementos están situados por debajo del eje de abscisas (X) (excepto el Cd), y que hay dos agrupaciones: Ag-As-Ni-Cd hacia la derecha del eje de abscisas, y Cd-Zn-Cu-Pb a la izquierda del mismo.

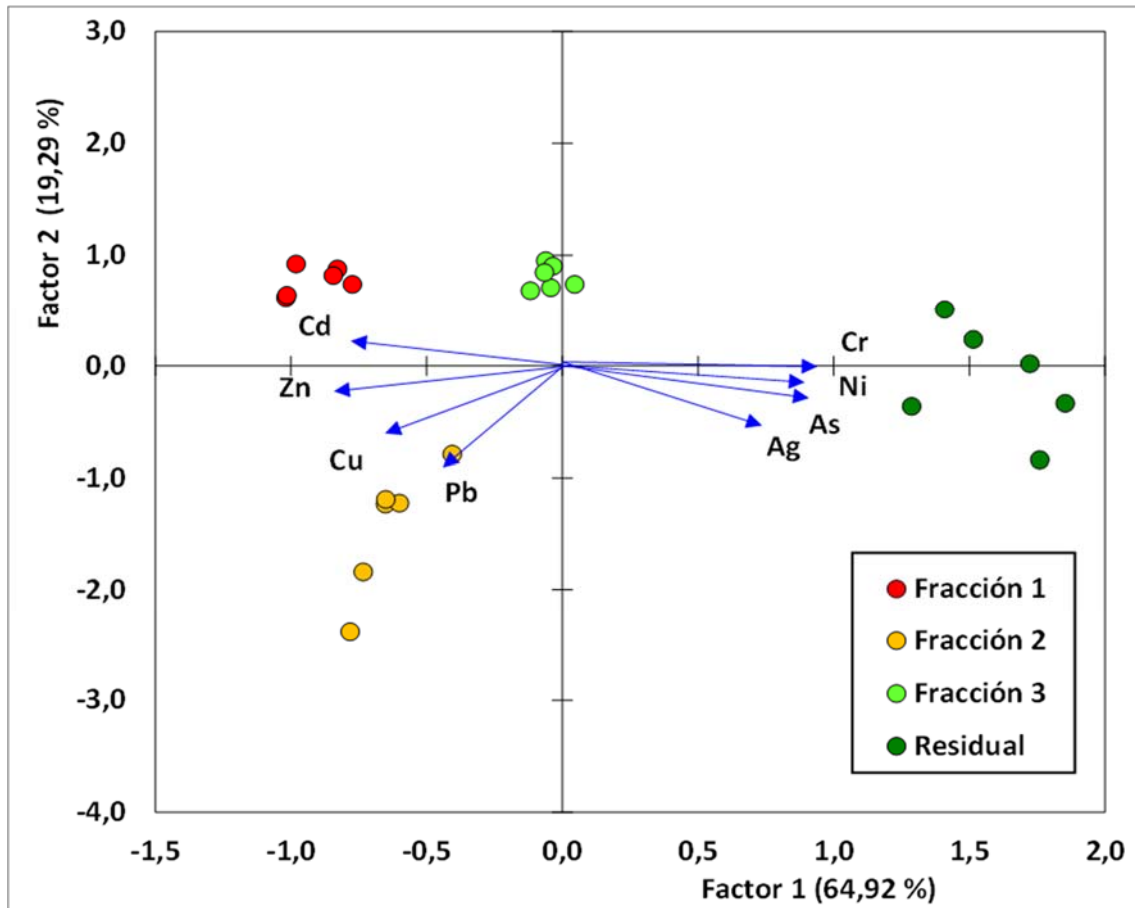


Figura 38.- Gráfico bivariado del fraccionamiento químico

También se aprecia que las Fracciones se ubican en zonas diferentes del espacio abstracto y la interpretación es inmediata: la Fracción residual (menos disponible) está cerca de Ag, As, Cr y Ni indicando que esta fracción contiene los mayores valores de estos elementos, que serán por tanto unos metales difícilmente movilizables y por tanto menos tóxicos. La Fracción 3 tiene un comportamiento intermedio, estando lejos de los metales. Por el contrario, las Fracciones 1 y 2, están cerca de Cd, Cr, Pb y Zn. Dado que estas dos fracciones son las más fácilmente movilizables y contienen elementos tan tóxicos como Cd y Pb, se puede asegurar que los residuos examinados presentan un gran peligro medioambiental.

4.4.3.- Análisis de Conglomerados

La Figura 39, presenta el dendrograma correspondiente a los elementos analizados, construyendo el dendrograma con el método de Ward. A continuación se presentan los dendrogramas para las variables (Figura 39) y para los objetos (Figuras 40):

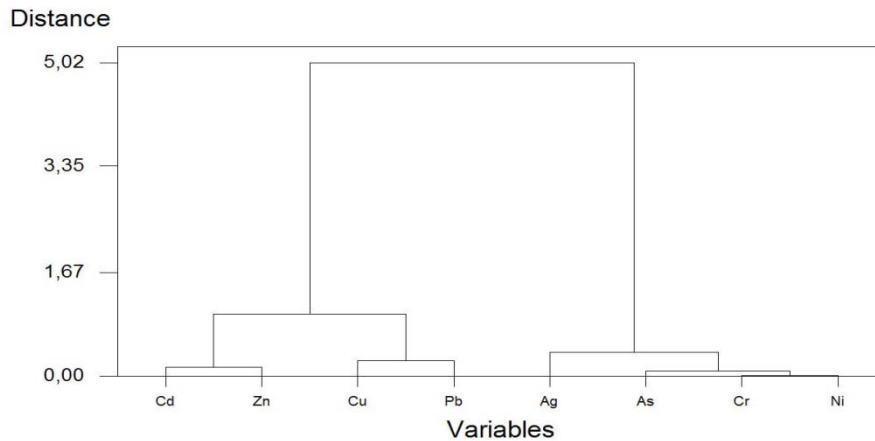


Figura 39.- Dendrograma de variables del fraccionamiento químico

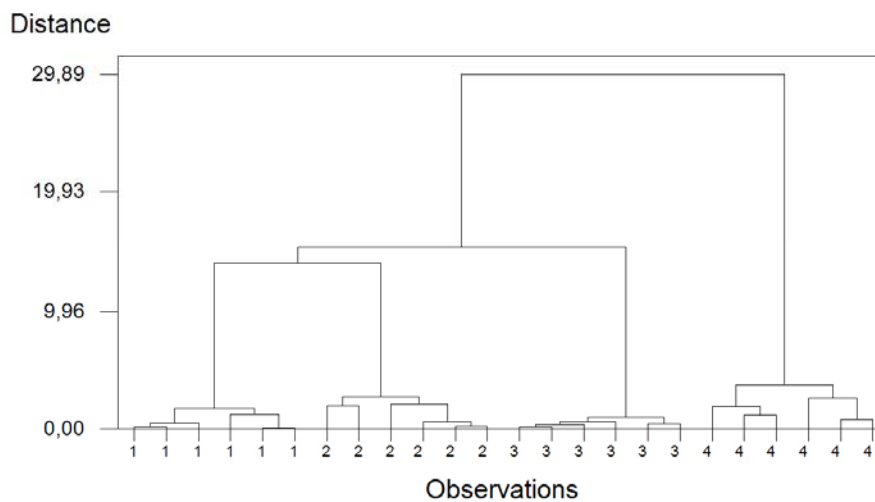


Figura 40.- Dendrograma de objetos del fraccionamiento químico

Del dendrograma de variables (Figura 39) se confirma la existencia de dos agrupaciones distintas: Ag-As-Cr-Ni y Cd-Zn-Cu-Pb, ya detectada en el gráfico del ACP (Figura 38), así como el compacto agrupamiento de ambos grupos de metales según lo expuesto en el gráfico de puntuaciones del ACP

La Figura 40 muestra el dendrograma de objetos en el que éstos aparecen en función de la fracción BCR. Se aprecian las mismas tendencias vistas en el ACP: se observan cuatro claras agrupaciones: la Fracción 1 y 2 están próximas entre ellas, la Fracción 2 está más cerca de la Fracción 3 y ésta a su vez de la Fracción 4.

El AC confirma todas las conclusiones extraídas del ACP y vuelve a poner de manifiesto la complementariedad de ambas técnicas quimiométricas. Se puede concluir que las muestras analizadas presentan una alta movilidad y disponibilidad, lo que unido a su alto contenido en metales tóxicos movilizables (pseudo-totales) permite afirmar que la peligrosidad medioambiental promedio es muy elevada.

El problema de la interpretación es que, dada la estructura de la matriz de datos X de la Tabla 21, cada muestra aparece en la Figura 38 cuatro veces (una por fracción). Para separar los comportamientos de muestras y fracciones, se podrían utilizar métodos multivariantes avanzados, llevando a cabo estudios N-way como pueden ser el PARAFAC o el TUCKER3 que veremos a continuación

4.4.4 Métodos n-way

En el caso de los procedimientos de fraccionamiento químico BCR, la matriz de datos es una matriz X de tres dimensiones [muestras x metales x fracciones]. Los dos modelos n-way más utilizados son el PARAFAC (Parallel Factor Analysis) y el TUCKER3.

PARAFAC

El método se basa en el siguiente modelo:

$$x_{ijk} = \sum_{f=1}^F a_{if} b_{jf} c_{kf} + e_{ijk} \quad (1)$$

a_{if} , b_{jf} y c_{kf} son los componentes de las matrices, A (muestras x F), B (metales x F) y C (fracciones x F) que contienen, respectivamente, información existente en X relativa a muestras, metales y fracciones. El modelo PARAFAC asigna el mismo número de dimensiones F a las tres matrices A , B y C , es decir que $L = M = N = F$ (normalmente 2 ó 3) y no es necesaria una matriz de interacciones G , en este caso es una "identidad" de la matriz. Las soluciones se interpretan fácilmente de una manera similar a la clásica PCA.

Para la realización de este método, mediante la correspondiente tool-box, los datos fueron escalados previamente por columnas a media cero y varianza unidad para evitar distorsiones originadas por la diferente magnitud y/o dispersión de los metales analizados.

Se probaron todos los modelos eligiendo aquel cuya consistencia fuera del 100 % (asegurando la viabilidad matemática del modelo) y que explicara la mayor cantidad posible de varianza. En nuestro caso, el óptimo fue un modelo PARAFAC de dos factores que explica un 82,73 %. Los valores de las cargas para cada una de las tres dimensiones, muestras, metales y fracciones aparecen en las figuras 41, 42 y 43 (Factor 1) y 44, 45 y 46 (Factor 2). En las Figuras 43 y 46, los números 1, 2, 3 y 4 corresponden respectivamente a las Fracciones 1, 2, 3 y residual.

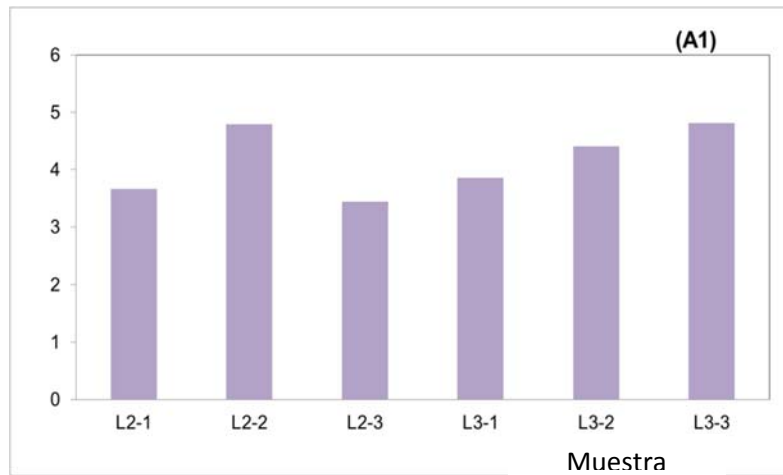


Figura 41.- Cargas de las muestras para el PARAFAC 1

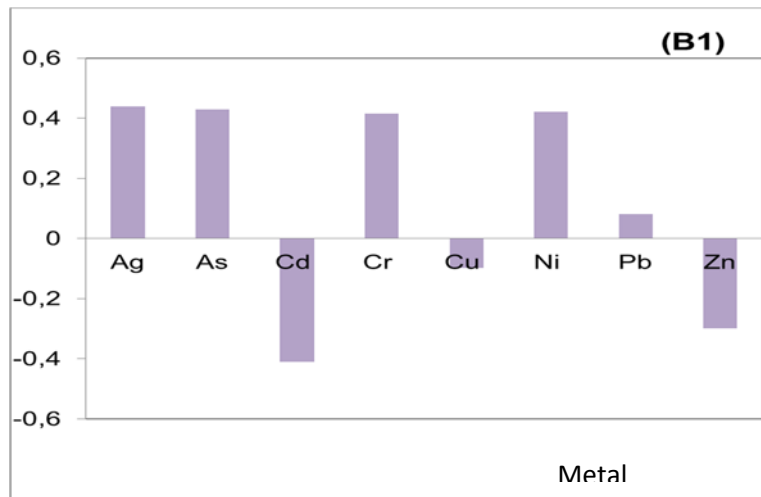


Figura 42.- Cargas de los metales para el PARAFAC 1

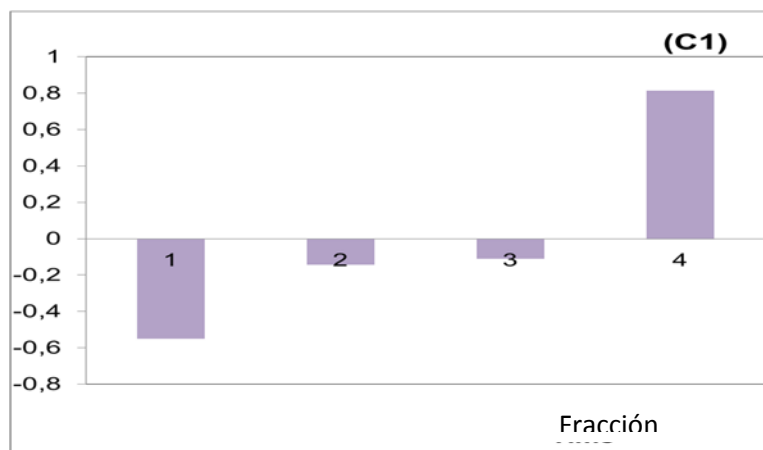


Figura 43.- Cargas de las fracciones para el PARAFAC 1

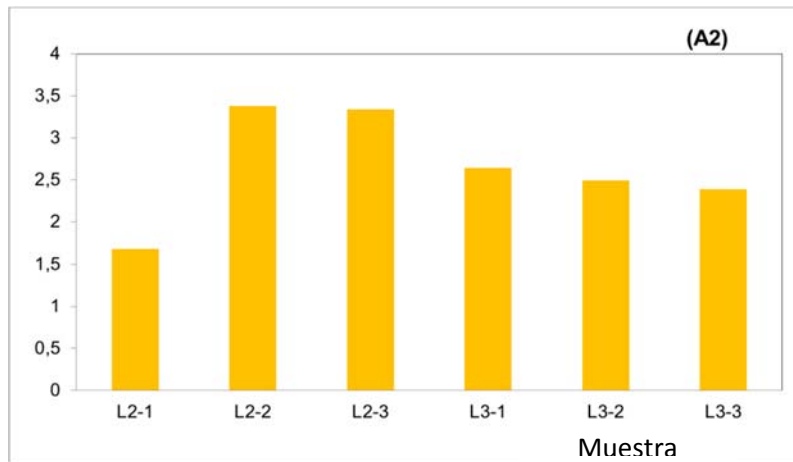


Figura 44.- Cargas de las muestras para el PARAFAC 2

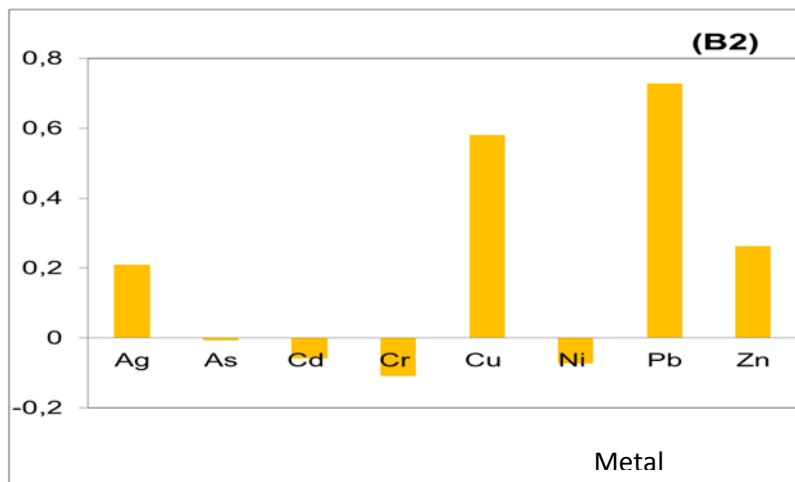


Figura 45.- Cargas de los metales para el PARAFAC 2

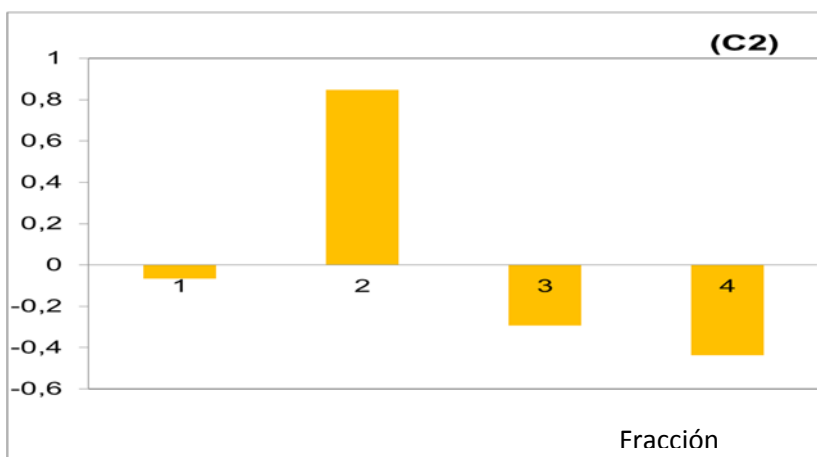


Figura 46.- Cargas de las fracciones para el PARAFAC 2

Observando simultáneamente estos tres gráficos de barras, se aprecia que el Factor 1 (que explica el 64,68% de la información del fraccionamiento) está relacionado con la fracción 4 (residual), la mayoritaria en este caso, que contiene sobre todo a las siguientes variables (metales): Ag, As, Cr y Ni, en todas las muestras analizadas. Estos elementos al encontrarse en la Fracción residual resultan poco o nada disponibles al medioambiente.

El Factor 2 (18,02 % de información) está relacionado con la Fracción 2, que contiene Cu, Pb y Zn, en todas las muestras analizadas. Estos elementos al encontrarse en la Fracción 2, están más disponibles al medioambiente, por tanto implican un mayor peligro medioambiental.

A la vista de los resultados, se observa que la visión es muy parecida a la obtenida con el ACP, ya que se aprecian dos agrupaciones de elementos: Ag-As-Cr-Ni y Cu-Pb-Zn, a excepción del Cd que no se incluye.

TUCKER3

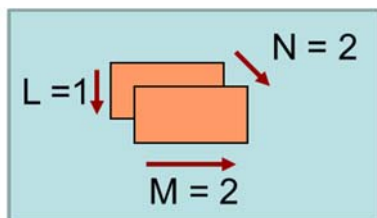
Este método es más flexible, al permitir asignar un número diferente de factores a cada una de las tres dimensiones. Se basa en:

$$x_{ijk} = \sum_{l=1}^L \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N a_{il} b_{jm} c_{kn} g_{lmn} + e_{ijk} \quad (2)$$

además de las matrices **A**, **B** y **C**, contiene una matriz **G** de interacciones, formada por los valores g_{lmn} , que complica algo la interpretación.

Para la realización de este método, de la misma forma que en PARAFAC los datos se escalaron por columnas a media cero y varianza unidad. También se probaron todos los posibles modelos. En este caso el modelo óptimo se elige como el más sencillo que origine un aumento importante de información explicada. En el gráfico de varianza explicada frente a la dimensionalidad (Figura 47) y al número de dimensiones más pequeño. Según se ve en dicha Figura, el modelo [1,2,2] presenta un aumento brusco y es muy sencillo, presentando además la ventaja de contener un único valor para la información de las muestras. El modelo explica el 81,84 % de la varianza.

Para interpretar este modelo, además de los valores de los elementos de **A**, **B** y **C** hay que tener en cuenta la estructura de la matriz **G** que debe ser superdiagonal. En este caso la matriz es:



$g_{111} = -10,89$	$g_{121} = 0$
$g_{112} = 0$	$g_{122} = 5,64$

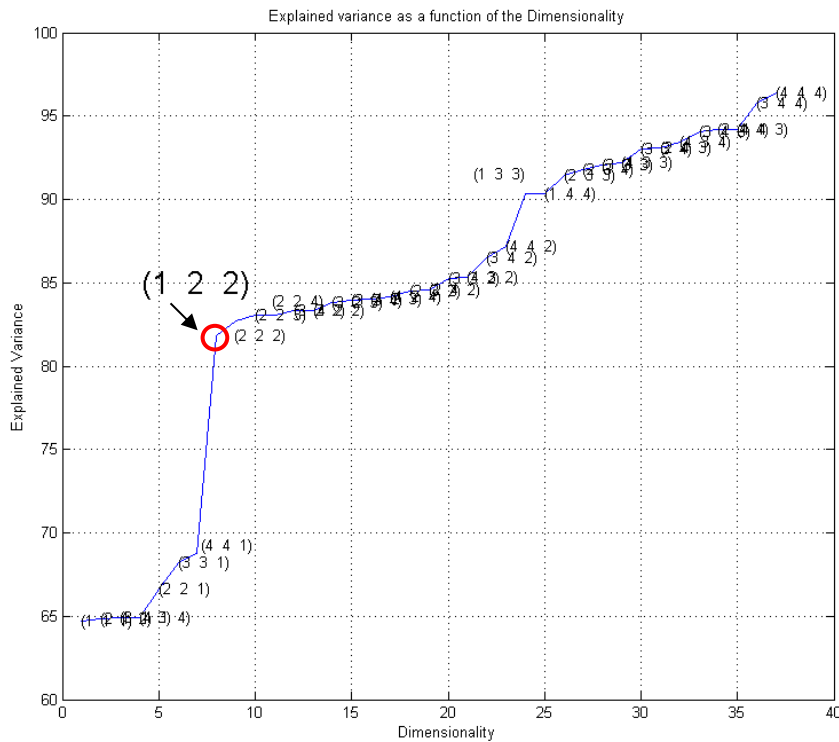


Figura 47.-Gráfico varianza explicada frente a dimensionalidad modelo TUKER3

Solo hay pues dos interacciones (equivalentes a los Factores PARAFAC) en este modelo, la interacción (1,1,1) y la (1,2,2). Los valores de los loadings correspondientes se presentan en las figuras 48, 49 y 50 para la interacción (1,1,1) y en las 51, 52 y 53 para la interacción (1,2,2), que aparecen en las páginas siguientes. Nótese que las figuras 48 y 51 son la misma, ya que el modelo solo tiene un componente en la dimensión de las muestras. En las Figuras 50 y 53, los números 1, 2, 3 y 4 corresponden respectivamente a las Fracciones 1, 2, 3 y residual.

La interacción (1,1,1) explica el 64,53 %. En el modelo Tucker3 se debe cumplir la regla de propagación de signos en el producto global $a_{ij}b_{jm}c_{kn}g_{lmn}$. Puesto que g_{111} es negativo (-10,89), para que el producto global sea positivo, el producto parcial $a_{ij}b_{jm}c_{kn}$ debe ser negativo. Como todos los componentes de **A** son positivos, la relación será entre los componentes de **B** y **C** con signos cambiados. Por tanto la interacción se debe a muestras que contienen Cd, Cu, Pb y Zn (-) en las fracciones 1 y 2 (+) y Ag, As, Cr y Ni (+), en la fracción residual (-).

En el caso de la interacción (1,2,2) que explica un 17,30 % de información y con g_{122} positivo (+5,64), la interacción se debe a una combinación de Cd (+) en las fracciones 1 y 3 (+), así como del resto de los elementos Ag, As, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn (-) en la fracción 2 (-).

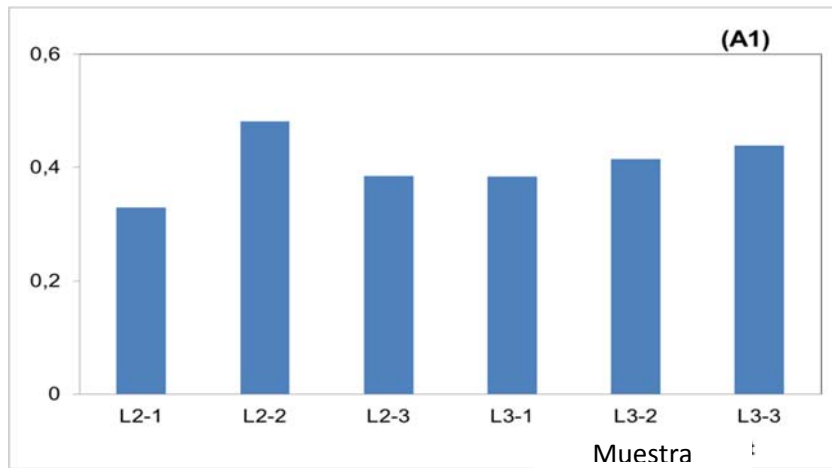


Figura 48.- Cargas de las muestras para el Tucker3 (1,1,1)

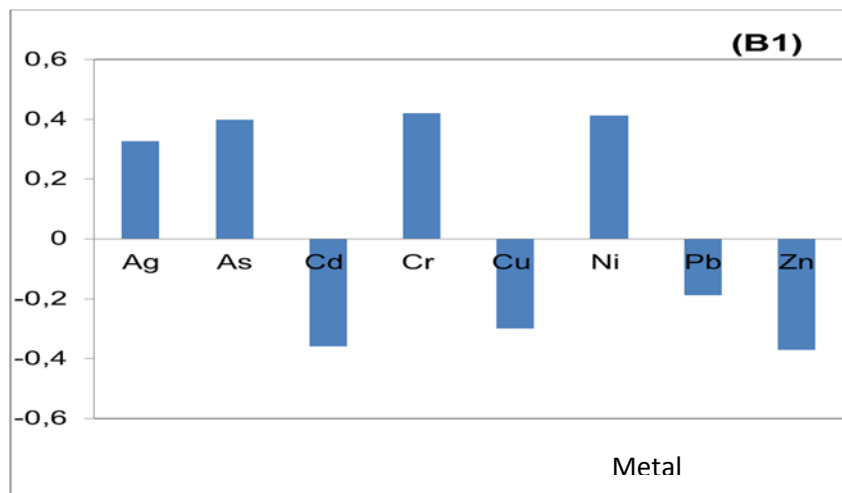


Figura 49.- Cargas de los metales para el Tucker3 (1,1,1)

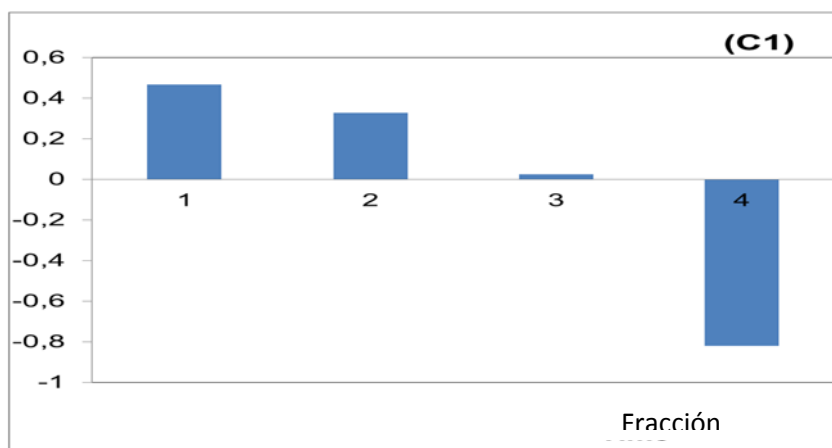


Figura 50.- Cargas de las fracciones para el Tucker3 (1,1,1)

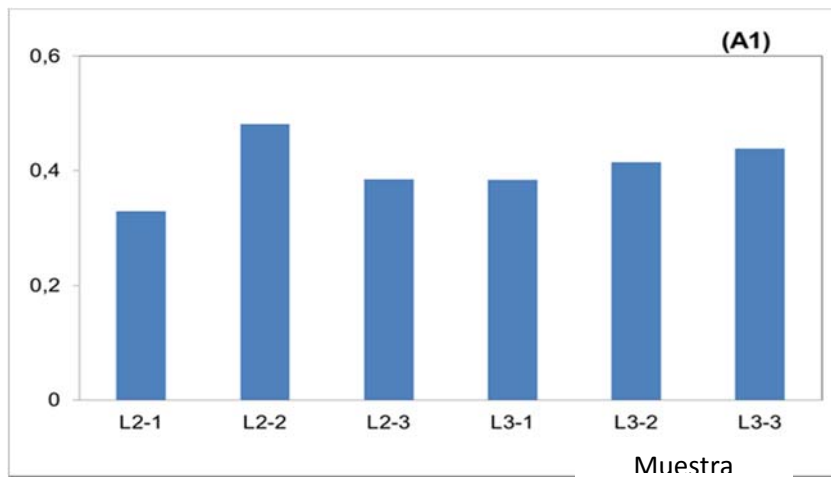


Figura 51.- Cargas de las muestras para el Tucker3 (1,2,2)

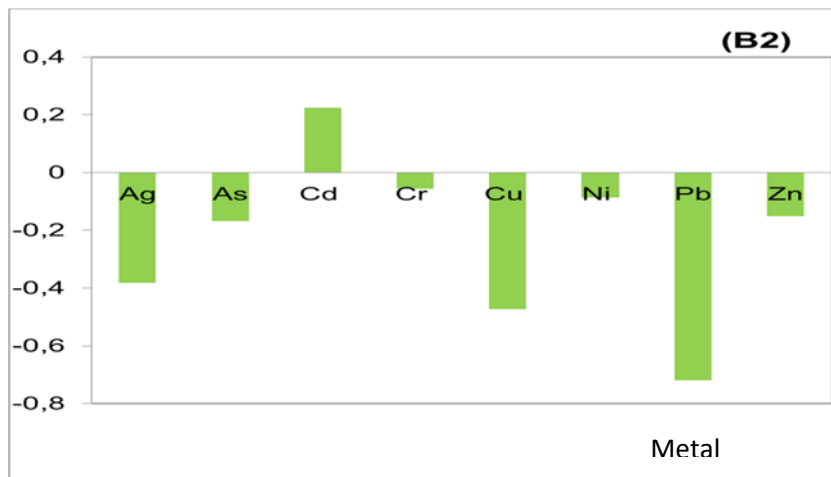


Figura 52.- Cargas de los metales para el Tucker3 (1,2,2)

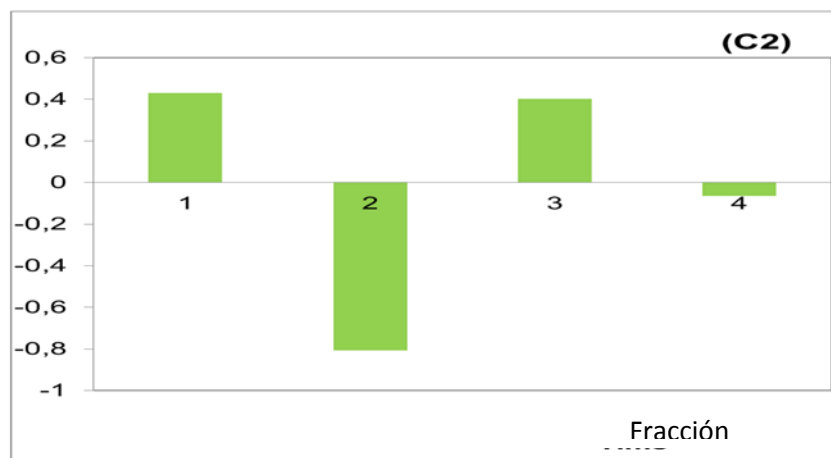


Figura 53.- Cargas de las fracciones para el Tucker3 (1,2,2)

Ambos modelos n-way dan importancia a las Fracciones 1 y Residual en uno de los factores o interacciones y a la fracción 2 en el otro. Las asociaciones de los metales son análogas en un modelo y otro, lo cual muestra la estabilidad y coherencia interna de los resultados. La principal ventaja del Tucker3 es que permite visualizar un único contenido en las muestras, algo que podía intuirse a la vista de la similitud de las matrices **A** del modelo PARAFAC (figuras 41 y 44).

Esa similitud nos permite afirmar que, al menos con las muestras más superficiales, no existen diferencias apreciables en cuanto a su comportamiento general en función del fraccionamiento BCR, aunque el aspecto anómalo de la muestra L2-2 se vuelve a poner de manifiesto, al ser su valor a_{12} el mayor de la matriz **A**. No se aprecia tampoco ninguna relación entre la profundidad (antigüedad) de la muestra y su carga a_{1i} . Estas afirmaciones podrían ser confirmadas o revisadas cuando el procedimiento BCR se aplique a todas las muestras y se disponga de una información más completa.

Capítulo 5
CONCLUSIONES

Se ha llevado a cabo un estudio para aportar información acerca del contenido y movilidad de metales tóxicos (Ag, As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb y Zn), en muestras de residuos (jales beneficiados) procedentes del montículo de almacenamiento de una planta de tratamiento ubicada en Tacoaleche (valle de Zacatecas, México), con el fin último de contribuir al diagnóstico medioambiental de la zona.

Las muestras en un total de 19, fueron tomadas en dos lugares o cortes diferentes del montículo, a profundidades crecientes en intervalos de 1 metro. El primer punto, L2, proporcionó 9 muestras y el segundo, L3, proporcionó 10. El total de 19 muestras fue muestreado por el equipo de la Dra. Irma Gavilán García de la Unidad de Gestión Ambiental de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México. Las muestras fueron analizadas tal como se recibieron.

La homogeneidad de las muestras fue comprobada mediante Difracción de Rayos X (DRX), encontrando en todos los casos una composición similar basada en la presencia mayoritaria de cuarzo y plagioclasas (anortita, albita).

Los contenidos totales fueron determinados mediante Fluorescencia de rayos X (FRX). Los encontrados para Ag y Cd variaron entre 20-50 mg/kg; As, Cr y Ni entre 150-250 mg/kg; Cu entre 600-700 mg/kg, mientras que Pb y Zn eran alrededor de 2000-4000 mg/kg.

La aplicación de procedimientos quimiométricos multivariantes, Análisis en Componentes Principales (ACP) y Análisis de Conglomerados (AC) a los contenidos totales (excluyendo el Hg) ha permitido encontrar agrupaciones de metales que se comportan de forma similar: As-Cd-Zn; Ag-Cu-Pb y Cr-Ni.

Las técnicas multivariantes han permitido asimismo encontrar diferencias de comportamiento entre las muestras L2 y L3 con estas últimas presentando valores generalmente más altos, ya que aparecen más cercanas a los metales en las gráficas bivariadas del ACP y se agrupan en los dendrogramas del AC.

Los contenidos movilizables o pseudo-totales, han sido determinados mediante la aplicación de la norma US-EPA 3051a, consistente en una extracción HNO₃ y HCl concentrado (agua regia) ayudada por microondas. Este procedimiento se validó con el adecuado Material de Referencia Certificado. Los contenidos de Ag y Cd variaron entre 15-50 mg/kg; Ni entre 50-70 mg/kg; As y Cr entre 80 -130 mg/kg; Cu entre 400-600 mg/kg, Pb entre 100-200 mg/kg y Zn entre 2000-3000 mg/kg. Algunas muestras superan los valores legales mexicanos para uso recreativo (fundamentalmente a causa del Pb).

La aplicación del ACP y AC a los contenidos pseudo-totales ha puesto de manifiesto las mismas agrupaciones de metales que en el caso de los contenidos totales: As-Cd-Zn; Ag-Cu-Pb y Cr-Ni. En este caso además, hay una absoluta falta de correlación entre Cr-Ni y el resto de los metales.

Las técnicas multivariantes han encontrado de nuevo diferencias de comportamiento entre las muestras L2 y L3 conteniendo estas últimas, de forma general, contenidos mayores en metales pseudo-totales.

Se ha aplicado el procedimiento BCR para el fraccionamiento de los contenidos pseudo-totales en tres fracciones de peligrosidad medioambiental decreciente: (i) fases intercambiables y carbonatos, (ii) óxidos-hidróxidos de hierro/manganeso, (iii) materia orgánica y sulfuros y (iv) fracción residual no movilizable. Se estudiaron las tres muestras más superficiales de cada uno de los puntos o cortes de muestreo. El uso de técnicas uni y multivariantes clásicas ha puesto de manifiesto que As, Cr y Ni aparecen mayoritariamente en la Fracción 4 (Residual) mientras Cu, Pb y Zn aparecen en la fracción 2 y Cd en la Fracción 1.

Puesto que las fracciones 1 y 2 son las más movilizables, queda claro que las muestras presentan un peligro potencial, pues contienen elementos muy tóxicos como el Cd y el Pb en fracciones de mayor impacto ambiental. No se puede decir nada acerca del comportamiento de las muestras individuales, pues el ACP clásico no permite separar su contribución.

La utilización de técnicas n-way permite buscar modelos que tengan en cuenta la naturaleza tridimensional de los datos (*muestras x metales x fracciones*), separando la información de muestras, metales y fracciones. De los modelos ensayados, el Tucker3 [1 2 2] resultó ser el más sencillo y coherente, pues conserva las relaciones entre metales y fracciones expuestas en el punto anterior, permitiendo además visualizar un único comportamiento para las muestras analizadas, algo imposible de hacer por el ACP clásico.

Las 6 muestras sometidas a fraccionamiento BCR presentan un comportamiento similar frente a dicho procedimiento, sin que su ubicación espacial en el montículo tenga una influencia significativa. No obstante, un futuro estudio del fraccionamiento BCR de todas las muestras, permitirá comprobar la extensión o no de esta conclusión a todas las muestras del montículo.

En resumen, las muestras estudiadas tienen una composición cristalográfica similar y presentan contenidos totales y movilizables que hacen necesario su confinamiento en un entorno industrial. Los metales estudiados tienden a comportarse de acuerdo con unas agrupaciones características que se mantienen tanto en los contenidos totales como pseudo-totales. A pesar de la homogeneidad cristalográfica, los dos puntos o cortes examinados no son idénticos, sino que uno de ellos, L3, es medioambientalmente más peligroso al contener mayores contenidos totales y pseudo-totales. El estudio del fraccionamiento químico de las muestras superficiales reveló un comportamiento similar para todas ellas, que también implica un elevado riesgo medioambiental, ya que Cd y Pb aparecen concentrados en fracciones fácilmente movilizables.

Capítulo 6
BIBLIOGRAFÍA

- Alloway, J. (Ed.) (2013) *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability*. Environmental Pollution, Volume 22. 3rd Edition. ISBN: 978-94-007-4469-1.
- Abollino O., Malandrino M., Giacomino A., Mentasti E. (2011) The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A review Part I. Extraction procedures, uni- and bivariate techniques and multivariate variable reduction techniques for pattern recognition, *Anal. Chim. Acta*, 688: 104-121.
- Anju M. y Banerjee D.K. (2010) Comparison of two sequential extraction procedures for heavy metal partitioning in mine tailings. *Chemosphere.*, 78: 1393–1402.
- Brunori C., Cremisini C., Dánibale L., Massanisso P. y Pinto V. (2005) A kinetic study of trace element leachability from abandoned–mine–polluted soil treated with SS–MSW compost and red mud: Comparison with results from sequential extraction. *Anal. Bioanal. Chem.*, 381: 1347–1354.
- Carrillo. A., Morton. O., González. E., Rivas. H., Oesler. G., García. V., Hernández. E., Morales. P., Cienfuegos. E. (2003) Environmental geochemistry of the Guanajuato Mining District, Mexico. *Science Direct*. 23: 277-297
- Carrillo. A., Salas. E., Levresse. G., Muñoz. C., Perez. O., Gerke. T. (2014) Geochemistry and mineralogy of mine-waste material from a “skarn-type” deposit in central Mexico: Modeling geochemical controls of metals in the surface environment., *Journal of Geochemical Exploration.*, 144: 28-36.
- Clevenger T.E. (1990). Use of sequential extraction to evaluate the heavy metals in mining wastes. *Water, Air Soil Pollut.*, 50: 241–254.
- Coelho. P., Silva. S., Roma. J., Costa. C., Henriques. A., Teixeira. J., Gomes. M., Mayan. O. (2007) Health impact of living near an abandoned mine- Case study: Jales mines., *Science Direct.*, 210: 399-402.
- Cruz-Guzmán Alcalá M. (2007) *La contaminación de suelos y aguas. Su prevención con nuevas sustancias naturales*. Secretariado de publicaciones de la Universidad de Sevilla. ISBN 978-84-472-0926.
- Davidson C.M., Duncan A.L., Littlejohn D., Ure A.M., Garden L.M. (1998) A critical evaluation of the three-stage BCR sequential extraction procedure to assess the potential mobility and toxicity of heavy metals in industrially-contaminated land, *Anal. Chim. Acta*, 363: 45-55.
- Departamento de Química Analítica. *Apuntes de Quimiometría y Control de Calidad. Parte de Métodos Multivariantes*. Curso 2013-2014.
- Duffus, J.H. (2002) “Heavy metals”- A meaningless term, *Pure Appl. Chem.*, 74(5): 793-807.
- Figueroa F., Castro–Larragoitia J., Aragón A. y García–Meza J.V. (2010) Grass cover density and metal speciation in profiles of a tailings–pile from a mining zone in Zacatecas, North–Central México. *Environ. Earth Sci.*, 60: 395–407.
- García–Meza J.V., Carrillo–Chávez A. y Morton–Bermea O. (2006) Sequential extraction on mine tailings samples after and before bioassays: implications on the speciation of metals during microbial re–colonization. *Environ. Geol.*, 49: 437–448.
- García–Rico L., Soto–Cruz M., Jara–Marini M. y Gómez–Álvarez A., (2004) Fracciones geoquímicas de Cd, Cu y Pb en sedimentos costeros superficiales de zonas ostrícolas del estado de Sonora. México. *Rev. Int. Contam. Ambie.*, 20: 159–167.
- Giacomino A., Abollino O., Malandrino M., Mentasti E. (2011) The role of chemometrics in single and sequential extraction assays: A Review. Part II. Cluster analysis, multiple linear

- regression, mixture resolution, experimental design and other techniques, *Anal. Chim. Acta*, 688: 122-139.
- Gleyzes C., Tellier S. and Astruc M. (2002) Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures, *TrAC*, 21: 451-467.
 - González-Flores E., Tornero M.A., Ángeles-Cruz Y. y Bonilla N. (2009) Concentración total y especiación de metales pesados en biosólidos de origen urbano. *Rev. Int. Contam. Ambie.* 25: 15-22.
 - Griepink B. (1993) Some Considerations with Regard to the Quality of Results of Analysis of Trace Element Extractable Contents in Soil and Sediment, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51:123-128.
 - Gutiérrez. M., M. Romero. F., González. G. (2007) Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México., *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 24: 170-184.
 - Gutiérrez-Ruiz M., Romero F.M. y González-Hernández G. (2007). Suelos y sedimentos afectados por la dispersión de jales inactivos de sulfuros metálicos en la zona minera de Santa Bárbara, Chihuahua, México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.*, 24: 170-184.
 - Härup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination, *Brit. Med. Bull.*, 68: 167-182.
 - Hodson, M.E. (2004) Heavy metals - geochemical bogey men?, *Environ. Pollut.*, 129: 341-343.
 - John. W.M, Stewart. R. B, Gregg. P.E.H, Bolan. N.S, Horne. D. (1996). An assessment of sulphide oxidation in abandoned base-metal tailings, Te Aroha, New Zealand. *Environmental Pollution.*, 94:217-225.
 - Johnson, D.; Whittle, K. J. (1999)The chemistry of the Hispanic-American amalgamation process, *Chem. Soc. Dalton Trans.*, 4239-4243
 - Kabata-Pendias, A. (2011) Trace Elements in Soils and Plants. CRC Press. Taylor & Francis Group. ISBN 9781420093681.
 - Kubová J., Matús P., Bujdos M., Hagarová I., Medved J. (2008) Utilization of optimized BCR three-step sequential and dilute HCl single extraction procedures for soil-plant metal transfer predictions in contaminated lands, *Talanta*, 75:1110-1122.
 - Land M.J., Thunberg J. y Öhlander B. (2002). Trace metal occurrence in a mineralized and a nonmineralised spodosol in northern Sweden. *J. Geochem. Explor.* 75, 71-91.
 - Li CX., Zhong H., Wang S., Xue JR. (2014) Leaching behavior and risk assessment of heavy metals in a landfill of electrolytic manganese residue in western Hunan, China, *Hum. Ecol. Risk Assess.*, 20: 1249-1263.
 - Liu J., Chen Y., Wang J., Qi J., Wang Ch., Lippold H. y Lippmann-Pipke J. (2010). Factor analysis and sequential extraction unveil geochemical processes relevant for trace metal distribution in fluvial sediments of pyrite mining area, China. *Carbonates Evaporites.*, 25: 51-63.
 - López-Julián P. L. y Mandado-Collado J. M. (2002). Extracciones químicas secuenciales de metales pesados: Aplicación en ciencias geológicas. *Estudios Geol.* 58, 133-144.
 - Loureiro. S., Ferreira. A., Soares. A., Nogueira. A. (2005) Evaluation of the toxicity of two soils from Jales Mine (Portugal) using aquatic bioassays., *Chemosphere.*, 64: 168-177.
 - Madrid F., Reinoso R. Florido M.C., Díaz Barrientos E., Ajmone-Marsanc F., Davidson, C.M., Madrid L. (2007) Estimating the extractability of potentially toxic metals in urban soils: A comparison of several extracting solutions, *Environ. Pollut.*, 147:713-722.

- Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Proux O., Geoffroy N., Larson B. (2004) Natural speciation Zn at the micrometer scale in a clayey soil using X-ray fluorescence absorption and diffraction, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68: 2467-2483.
- Marguá E., González O., Hidalgo M., Pardini G., Gueralt I. (2011) Aplicación de la técnica de espectrometría de fluorescencia de rayos X en el estudio de la dispersión de metales en áreas mineras., *Boletín Geológico y Minero.*, 122: 273-286.
- Martín F., Gutiérrez M. (2010) Estudio comparativo de la peligrosidad de jales en dos zonas mineras localizadas en el sur y centro de México., *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.*, 62: 43-53.
- Martín-Romero F., Armienta M.A., Gutiérrez M.E. y Villaseñor G. (2008). Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el Impacto ambiental de jales mineros. *Rev. Int. Contam. Ambient.*, 24: 43-54.
- Massart D.L., Vandeginste B.G.M., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P-J., Smeyers-Verbeke J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*. Elsevier. ISBN: 0444897240.
- Méndez M. y Armienta M.A. (2003) Arsenic phase distribution in Zimapán mine tailings, México. *Geofís. Int.*, 42: 131-140.
- Mossop K.F., Davidson C.M. (2003) Comparison of original and modified BCR sequential extraction procedures for the fractionation of copper, iron, lead, manganese and zinc in soils and sediments, *Anal. Chim. Acta*, 478: 111-118.
- Navarro-Flores A. y Martínez-Sola F. (2008). Effect of sewage sludge application on heavy metal leaching from mine tailings impoundments. *Bioresour. Technol.*, 99: 7521-7530.
- Nirel P. M. y Morel F. M. (1990). Pitfalls of sequential extractions. *Water Res.* 24: 1055-1056.
- Ojeda C., Reyes J. L. (2006) Recuperación de metales preciosos provenientes de presa de jales. XII Encuentro sobre procesamiento de minerales, Instituto de metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Okoro H.K. Fatoki O.S., Adekola F.A., Ximba B.J., Snyman R.G. (2012) A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, *Journal of Environmental & Analytical Toxicology*, Open Access Scientific Reports, <http://dx.doi.org/10.4172/scientificreports.181> (fecha de acceso 24/06/2015).
- Pardo R., Barrado E., *Métodos de Reconocimiento de Pautas (Pattern Recognition)* (1988) en *Quimiometría*, Blanco M. y Cerdá V (Eds.) Cuadernos de Ciencias y Técnicas Ambientales, Universitat Autònoma de Barcelona, ISBN: 8474883954.
- Pardo R., Vega M., Barrado E., Castrillejo Y., Prieto F. (2002) Mobility and chemical fractionation of heavy metals in solids originating from the ferrite process, *Quim. Anal.*, 20: 187-195.
- Pardo R., Helena B.A., Cazorro C., Guerra C., Debán L., Guerra C.M., Vega M. (2004) Application of two- and three-way Principal Component Analysis to the interpretation of chemical fractionation results obtained by the use of the B.C.R. procedure, *Anal. Chim. Acta*, 523: 125-132.
- Pardo R., Vega M., Debán L., Cazorro C., Carretero, C. (2008) Modelling of chemical fractionation patterns of metals in soils by two-way and three-way principal component analysis, *Anal. Chim. Acta*, 606: 26-36.
- Pardo, R. (2010) Los metales pesados y el medio ambiente, *Alkaid*, 7: 36-43.

- Pardo R, Vega M, Barrado E, Castrillejo Y, Sánchez I. (2013) Three-way principal component analysis as a tool to evaluate the chemical stability of metal bearing residues from wastewater treatment by the ferrite process, *J. Hazard. Mater.*, 262:71-82.
- Pérez-Cid B., Lavilla I. y Bendicho C. (1999) Comparison between conventional and ultrasound accelerated Tessier sequential extraction schemes for metal fractionation in sewage sludge. *J. Anal. Chem.*, 363: 667–672.
- Pérez-González G. (2005) Disponibilidad de metales Tóxicos en sitios contaminados. Aplicaciones y limitaciones de la fraccionación en la determinación de gradientes de polución. Tesis de Doctorado. Departament de Química. Unitat de Química Analítica. Universitat Autònoma de Barcelona, España.
- Pueyo, M., Mateu, J.; Rigol, A., Vidal, M., Lopez-Sanchez, J.F., Rauret, G (2008) Use of the modified BCR three-step sequential extraction procedure for the study of trace element dynamics in contaminated soils, *Environ. Pollut.*, 152: 330-341.
- Quevauviller Ph., Rauret G., Griepink B. (1993) Single and Sequential Extraction in Sediments and Soils, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51: 231–235.
- Ramis G. y García M.C. (2001) Quimiometría. Editorial Síntesis. ISBN: 8477389047.
- Ramos. M., Avelar. J., Medel. A., Yamamoto. L., Godinez. L., Ramirez. M., Guerra. R., Rodriguez. F. (2012) Metals mobility in tailings coming from the mining district of Guanajuato, Mexico, *Revista Internacional de Contaminacion Ambiental*, 28: 49-59.
- Ramos-Arroyo J.R. y Siebe-Grabach D. (2006). Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato México. *Rev. Mex. Cienc. Geol.* 23:54–74.
- Rao C.R.M., Sahuquillo A., López Sánchez J.F. (2008) A review of different methods applied in environmental geochemistry for single and sequential extraction of trace elements in soils and related materials, *Water Air Soil Poll.*, 189: 291-333.
- Rauret G., López-Sánchez J.F., Sahuquillo A., Barahona E., Lachica M., Ure A.M., Davidson C.M., Gomez A., Lück D., Bacon J., Yli-Halla M., Muntau H. and Quevauviller Ph. (2000) Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference material (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content, *J. Environ. Monit.*, 2: 228-233
- Rauret, G (1998) Extraction procedures for the determination of heavy metals in contaminated soil and sediment, *Talanta*, 46: 449-455.
- René. Y., Prol. M.R., Siebe. C. (2004) Características geológicas y mineralógicas e historia de extracción del Distrito de Guanajuato, Mexico. Posibles escenarios geoquímicos para los residuos mineros, *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 21: 268-284
- René. Y., Siebe. C. (2006) Estrategia para identificar jales con potencial de riesgo ambiental en un distrito minero: estudio de caso en el Distrito de Guanajuato, Mexico., *Revista Mexicana de Ciencias Geológicas.*, 23: 54-74
- René.Y., Siebe.C. (2007) Weathering of sulphide minerals and trace element speciation in tailings of various ages in the Guanajuato mining district, Mexico., *Science Direct.*, 71: 497-506.
- Romero. F.M., Armienta. M.A., Gutiérrez. M.E., Villaseñor. G. (2008) Factores geológicos y climáticos que determinan la peligrosidad y el impacto ambiental de jales mineros., *Contam. Ambient.* 24: 43-54.

-
- Salman S.R., Y.H. (1999) Multivariate and principal component statistical analysis of contamination in urban and agricultural soils from north Jordan, *Environ. Geol.*, 38: 265-270.
 - Santos. J. E., Coria. J., Huezco. J. J., Rodríguez. G. (2013) Influencia de jales mineros sobre el río Maconí, Queretaro, y evaluación del proceso de atenuación natural por dispersión., *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana.*, 65: 645-660.
 - Sauquillo A., Rigol A. y Rauret G. (2003). Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trends in Anal. Chem.*, 22: 152–159.
 - Sierra M., Martínez F.J., Aguilar J. (2007) Baselines for trace elements and evaluation of environmental risk in soils of Almería (SE Spain), *Geoderma* , 139: 209-219.
 - Skoog D. A., Holler F. J., Nieman T. A. (2000) *Principios de Análisis Instrumental*, McGraw-Hill. 5ª Edición. ISBN 9788448127756.
 - Smolinski A., Walzak B., Einax J.W. (2002) Hierarchical clustering extended with visual complements of environmental data set, *Chemometr. Intell. Lab. Syst.*, 64: 45-54.
 - Sung Ahn J., Young S. P., Ju–Yong K. y Kyoung–Woong K. (2005) Mineralogical and geochemical characterization of arsenic in an abandoned mine tailings of Korea. *Environ. Geochem. Hlth*, 27: 147–157.
 - Tessier, A., Campbell, P. G. C., Bisson, M. (1979) Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.*, 51: 844–851.
 - Tokalioğlu S., Kartal S., Elçi L. (2000) Determination of heavy metals and their speciation in lake sediments by flame atomic absorption spectrometry after a four-stage sequential extraction procedure, *Anal. Chim. Acta*, 413: 33-40.
 - Ure A., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. (1993) Improvements in the determination of extractable contents of trace metals in soil and sediment prior to certification, Report EUR 14763 EN. Commission of the European Communities, Cat No. CD-NA-14763-EN-C.
 - Ure A.M., Rauret G., López-Sánchez F.J., Sauquillo A., Rubio R., Davidson C.M, Quevauviller Ph., (1999).Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monitor.*, 1: 57-61.
 - Ure, A. M., Quevauviller, P., Muntau, H. and Griepink, B. (1993) Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 51(1–4), 135–151.
 - USEPA (1994) Method 3051. Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils, U.S. Environmental Protection Agency, Washington DC. September 1994.
 - Vandeginste B.G.M., Massart D.L., Buydens L.M.C., De Jong S., Lewi P-J., Smeyers-Verbeke J. (1998) *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part B*. Elsevier. ISBN: 0444828532.