



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA EFICIENCIA DEL MÉTODO
DE DIGESTIÓN ÁCIDA TRADICIONAL Y ASISTIDA POR
MICROONDAS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS

TORRES HERAS ARIANA PAULETTE
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2020



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA EFICIENCIA DEL
MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA TRADICIONAL Y ASISTIDA
POR MICROONDAS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS

TORRES HERAS ARIANA PAULETTE
INGENIERA QUÍMICA

MACHALA
2020



UTMACH

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS Y DE LA SALUD

CARRERA DE INGENIERÍA QUÍMICA

EXAMEN COMPLEXIVO

COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA EFICIENCIA DEL MÉTODO DE
DIGESTIÓN ÁCIDA TRADICIONAL Y ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA
PREPARACIÓN DE MUESTRAS

TORRES HERAS ARIANA PAULETTE
INGENIERA QUÍMICA

MARCHENO REVILLA JEFFERSON MICHAEL

MACHALA, 09 DE DICIEMBRE DE 2020

MACHALA
09 de diciembre de 2020

TRABAJO FINAL

por ARIANA TORRES

Fecha de entrega: 12-nov-2020 02:14p.m. (UTC-0500)

Identificador de la entrega: 1443212746

Nombre del archivo: Ariana_C6.docx (3.62M)

Total de palabras: 5193

Total de caracteres: 27634

CLÁUSULA DE CESIÓN DE DERECHO DE PUBLICACIÓN EN EL REPOSITORIO DIGITAL INSTITUCIONAL

La que suscribe, TORRES HERAS ARIANA PAULETTE, en calidad de autora del siguiente trabajo escrito titulado COMPARACIÓN BIBLIOGRÁFICA DE LA EFICIENCIA DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA TRADICIONAL Y ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS, otorga a la Universidad Técnica de Machala, de forma gratuita y no exclusiva, los derechos de reproducción, distribución y comunicación pública de la obra, que constituye un trabajo de autoría propia, sobre la cual tiene potestad para otorgar los derechos contenidos en esta licencia.

La autora declara que el contenido que se publicará es de carácter académico y se enmarca en las disposiciones definidas por la Universidad Técnica de Machala.

Se autoriza a transformar la obra, únicamente cuando sea necesario, y a realizar las adaptaciones pertinentes para permitir su preservación, distribución y publicación en el Repositorio Digital Institucional de la Universidad Técnica de Machala.

La autora como garante de la autoría de la obra y en relación a la misma, declara que la universidad se encuentra libre de todo tipo de responsabilidad sobre el contenido de la obra y que asume la responsabilidad frente a cualquier reclamo o demanda por parte de terceros de manera exclusiva.

Aceptando esta licencia, se cede a la Universidad Técnica de Machala el derecho exclusivo de archivar, reproducir, convertir, comunicar y/o distribuir la obra mundialmente en formato electrónico y digital a través de su Repositorio Digital Institucional, siempre y cuando no se lo haga para obtener beneficio económico.

Machala, 09 de diciembre de 2020



TORRES HERAS ARIANA PAULETTE
0706852175

DEDICATORIA

A mi Dios; por darme la fortaleza, confianza y motivación para continuar en los momentos más difíciles.

A mi abuela; por todo el apoyo que me ha dado a lo largo de mi vida siendo un pilar fundamental para llegar hasta aquí.

A mis primas; Andrea y Mariuxi que son las hermanas que Dios me regalo, por inculcar en mí el ejemplo de esfuerzo y superación.

A mi familia y amigos en general; por creer en mí, apoyarme y estar presentes de alguna u otra manera en mi vida.

Este logro va dedicado para todas las personas que forman parte de mi vida, sin ustedes no hubiera sido posible.

Ariana Torres

AGRADECIMIENTO

Aunque sea una frase común quiero darle las gracias en primer lugar a Dios por bendecir mi vida y ser mi guía a lo largo de ella, porque me ha dado la fortaleza en momentos de dificultad y debilidad.

Gracias a mi abuela; por darme su apoyo y ser una madre a su manera.

Gracias a mis primas Andrea y Mariuxi; por ser la principal inspiración y motivación en mi vida para querer superarme cada día.

Gracias a mi madre; por darme la vida y apoyarme de la mejor manera que pudo.

Gracias a mis amigos; por acompañarme incondicionalmente a lo largo de estos 5 años.

Gracias a toda mi familia; por confiar en mí, por todos los consejos, valores y principios que he aprendido de cada uno de ellos.

Gracias a mi tutor Jefferson Marcheno y docentes; por guiarme, instruirme y compartir sus conocimientos a lo largo de este camino.

Ariana Torres

RESUMEN

En la presente investigación se realiza la comparación de las técnicas de Digestión Ácida Asistida por Microondas (*DAAM*) y Digestión Ácida Tradicional (*DAT*) para la preparación de muestras de concentrado de *Cu*, con el fin de establecer la técnica más eficiente, mediante recopilación bibliográfica. La *DAT* y *DAAM* tienen como fin la disolución de la muestra mediante el uso de agentes oxidantes y altas temperaturas. Para esto se establecen las ventajas y desventajas de ambas técnicas y se evalúan los resultados de estudios realizados por otros autores de cuantificación de *Cu*.

Los resultados obtenidos en la cuantificación de *Cu* por *DAAM* la curva de calibración presento un valor de R^2 de 0,9971, un % de recuperación de 99,77% y un *CV* de 0,72; mientras que para *DAT* la curva de calibración dio un valor 0,9965, un % de recuperación de 73,76% y su *CV* de 1,57. Las pruebas estadísticas determinan que no existe diferencias significativas en exactitud, pero si en precisión.

Palabras clave: Digestión ácida, microondas, cobre, absorción atómica, preparación de muestras.

ABSTRACT

This research compares microwave-assisted acid digestion (*DAAM*) and Traditional Acid Digestion (*DAT*) techniques for the preparation of Cu concentrate samples, in order to establish the most efficient technique, through bibliographic collection. The purpose of *DAT* and *DAAM* is to dissolve the sample by using oxidizing agents and high temperatures. This establishes the advantages and disadvantages of both techniques and evaluates the results of studies conducted by other Cu quantification authors.

The results obtained in the quantification of Cu *DAAM* the calibration curve presented an R^2 value of 0,9971, a % recovery of 99,77% and a *CV* of 0.72; while for *DAT* the calibration curve gave a value of 0,9965, a % recovery of 73.76% and a *CV* of 1.57. Statistical tests determine that there are no significant differences in accuracy, but there are in precision.

Keywords: Acid digestion, microwave, copper, atomic absorption, sample preparation.

ÍNDICE

	<i>pág.</i>
DEDICATORIA	i
AGRADECIMIENTO	ii
RESUMEN	iii
ABSTRACT	iv
ÍNDICE	v
ÍNDICE DE FIGURAS	vii
ÍNDICE DE TABLAS	viii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	ix
INTRODUCCIÓN	3
OBJETIVOS	4
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
DESARROLLO	5
1. COBRE (Cu)	5
2. MÉTODOS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES	5
2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	6
3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS	6
4. DIGESTIÓN ÁCIDA	7
4.1 Tipos de digestión	7
4.1.1 Digestión ácida tradicional (DAT)	7
4.1.1.1 Ventajas de la DAT	9
4.1.1.2 Desventajas de la DAT	10
4.1.2 Digestión ácida asistida por microondas (DAAM)	10

4.1.2.1 <i>Ventajas de la DAAM.</i>	12
4.1.2.2 <i>Desventajas de la DAAM.</i>	12
5. EVALUACIÓN DEL MÉTODO	12
5.1 Parámetros de evaluación del rendimiento de un método	13
5.1.1 <i>Precisión.</i>	13
5.1.2 <i>Exactitud.</i>	13
5.1.3 <i>Porcentaje de recuperación</i>	13
6. ANÁLISIS DE RESULTADOS	15
7. CONCLUSIÓN	21
8. BIBLIOGRAFÍA	22

ÍNDICE DE FIGURAS

	<i>pág.</i>
<i>Figura 1. Equipo de absorción atómica.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 2. Digestión ácida para la determinación de la concentración de Cu.</i>	<i>8</i>
<i>Figura 3. Diagrama de proceso para análisis de muestras de Cu por DAT.</i>	<i>9</i>
<i>Figura 4. Horno de Digestión Ácida por Microondas (DAAM).</i>	<i>11</i>
<i>Figura 5. Diagrama de proceso para análisis de muestras de Cu por DAAM.....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 6. Diagrama explicativo del diseño de evaluación de los métodos analizados.</i>	<i>14</i>
<i>Figura 7. Curva de calibración para DAAM para determinación de Cu.....</i>	<i>16</i>
<i>Figura 8. Curva de calibración para DAT para determinación de Cu.</i>	<i>16</i>
<i>Figura 9. Resultados de la Prueba F de snedecor para las varianzas de resultados de ppm de Cu.</i>	<i>18</i>
<i>Figura 10. Resultados de la Prueba t student para las media de resultados de ppm de Cu.....</i>	<i>18</i>

ÍNDICE DE TABLAS

pág.

<i>Tabla 1. Resultados de absorbancia de Cu por DAT Y DAAM.....</i>	<i>15</i>
<i>Tabla 2. Tabla resumen de estadísticos de Cu contenido en la muestra mediante DAT Y DAAM.</i>	<i>17</i>
<i>Tabla 3. Comparación de la DAT Y DAAM para la determinación de Cu.....</i>	<i>20</i>

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

Cu	Cobre
CV	Coefficiente de variación
DAAM	Digestión Ácida Asistida por Microondas
DAT	Digestión Ácida Tradicional
EPP	Equipo de protección personal
EAA	Espectrometría de Absorción Atómica
H₂SO₄	Ácido Sulfúrico
HNO₃	Ácido Nítrico
HF	Ácido fluorhídrico
R²	Coefficiente de correlación
s	Desviación estándar

INTRODUCCIÓN

El sector minero es un punto clave para el desarrollo de los países donde se realiza esta actividad, debido a su contribución en la economía y el bienestar de sus habitantes. En Ecuador, la minería forma parte del estilo de vida y subsistencia económica de muchas familias.

Entre los principales minerales que se extraen en nuestro país, se encuentran los concentrados de cobre. Actualmente, las exportaciones de este material han ido en aumento a consecuencia de los diferentes proyectos mineros que se están desarrollando, como por ejemplo el proyecto Mirador ubicado en la parroquia de Tundayme, cantón El Pangui, provincia de Zamora Chinchipe.

Por esta razón, es importante conocer, innovar y aplicar técnicas de cuantificación y determinación de minerales que proporcionen resultados precisos, confiables, exactos y reproducibles de los elementos de interés.

Una etapa importante en la cuantificación y determinación de minerales es la preparación de la muestra, la cual se basa en la adecuación y transformación de la misma. Además, es importante mencionar que esta fase es considerada como la mayor fuente de errores y uno de los pasos más críticos del análisis. La digestión ácida es el método más utilizada en la preparación de muestras, consiste en disolver por completo el analito en una solución para reducir pérdidas o contaminación.

Por lo tanto, este método tiene como finalidad la solución completa del analito, disminuir interferencias y obtener el metal generalmente en estado puro para su posterior análisis mediante técnicas analíticas como la Espectrometría de Absorción Atómica (*EAA*) o Espectroscopia de Emisión Atómica de Plasma Acoplado Inductivamente (*ICP-OES*).

El presente trabajo tiene como fin comparar las técnicas de Digestión Ácida Tradicional (*DAT*) y Digestión Ácida Asistida por Microondas (*DAAM*) en la preparación de muestras de concentrado de cobre (*Cu*), para ello se establecen las ventajas y desventajas de ambas, con la finalidad de identificar la técnica que proporciona resultados más precisos y confiables.

OBJETIVOS

Objetivo general

Comparar la eficiencia de las técnicas de Digestión Ácida Tradicional (*DAT*) y Digestión Ácida Asistida por Microondas (*DAAM*), en la preparación de muestras de concentrado de cobre (Cu), mediante revisión bibliográfica, con el fin de determinar la técnica que proporciona los resultados más confiables.

Objetivos específicos

- Establecer las ventajas y desventajas de las Técnicas de Digestión Ácida Tradicional (*DAT*) y Digestión Ácida Asistida por Microondas (*DAAM*).
- Identificar la técnica que presenta mejor detección y cuantificación de la matriz mineral (Cu), según la revisión bibliográfica.

DESARROLLO

1. COBRE (Cu)

Es un elemento químico de transición representado por su simbología Cu, se encuentra en el grupo 11 de la tabla periódica de los elementos químicos. Presenta un peso molecular de 63,55 g/mol y número atómico de 29, tiene dos estados de oxidación: Cu^+ y Cu^{+2} .

Es de color rojizo, no se encuentra en estado puro en la naturaleza, presenta propiedades físicas y químicas tales como: maleabilidad, ductilidad, resistencia a la atracción, gran conductividad térmica y eléctrica. Las principales fuentes de obtención de Cu son de sulfuros: como la calcopirita (CuFeS_2), calcocita (Cu_2S), entre otros y de óxidos como: cuprita (Cu_2O), malaquita ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), etc¹.

El estado de oxidación estable del Cu en una disolución es +2, en su mayoría los complejos y mezclas que forma este metal son de color verde azulados.

2. MÉTODOS INSTRUMENTALES PARA LA DETERMINACIÓN DE METALES

Los métodos comúnmente utilizados para la determinación elemental son: espectrometría de absorción atómica y técnicas basadas en plasma. Estas técnicas han tenido una gran evolución con el tiempo presentando una alta sensibilidad y su poder de detección está relativamente libre de interferencias. Además, permiten la determinación simultánea o secuencial de múltiples elementos, lo que minimiza los costos de análisis cuando se desea la determinación de varios elementos².

Sin embargo, la espectrometría atómica y otros métodos de determinación de metales implican la introducción de las muestras como: soluciones acuosas y libres de interferencias; por esta razón, es indispensable la conversión de la muestra sólida a analizar en una solución representativa para tener éxito en el análisis, lo que convierte a la preparación de muestras en un paso indispensable para aplicar los métodos mencionados anteriormente³.

2.1 Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

Para analizar un metal a nivel de trazas, generalmente se utiliza el método de *EAA*. La *EAA* permite el análisis de muestras como: metales, petróleo, material orgánico, etc. El equipo de absorción atómica está compuesto principalmente por una fuente de excitación (llamas) y un atomizador.

Este método permite medir la concentración del analito presente en una muestra previamente tratada. La *EAA* se basa en la atomización de la muestra mediante una cámara de nebulización y un quemador que genera una llama. El primer paso para aplicar los métodos de absorción atómica es la adecuación y transformación de la matriz mineral, con el fin de eliminar interferencias y su disolución.

La concentración del analito presente en la muestra analizada, estará determinada por la cantidad de luz absorbida por un átomo pasando de su estado fundamental a un estado de excitación, esto sucede después de haber pasado por la llama. Para la determinación de *Cu* en *EAA* se utiliza una lámpara de cátodo de *Cu*.

Figura 1. *Equipo de absorción atómica.*



Fuente: Autoría propia.

3. PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Consiste en la adecuación y transformación de la muestra para su posterior análisis. Aunque se dispone de diversos métodos para la preparación de muestras como la

digestión húmeda y la incineración en seco, los métodos de digestión en húmedo son preferibles, esto se debe a que la incineración en seco puede resistir la descomposición térmica a las temperaturas comúnmente utilizadas ocasionando un problema⁴.

La mayoría de materiales de interés como: petróleo, minerales, tejidos, suelos, materia orgánica, etc., son insolubles en solventes comunes y necesitan de un tratamiento inicial para su disolución⁵. Entre los métodos más utilizados está la *DA* para la disolución de los materiales citados, en su mayoría implican altas temperaturas y el empleo de ácidos como: ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido nítrico (HNO_3) o ácido perclórico (HClO_4), lo que puede generar pérdidas del material de interés por volatilización⁶.

4. DIGESTIÓN ÁCIDA

Es uno de los métodos convencionales más utilizados para la preparación de muestras, normalmente se lleva a cabo mediante una plancha calefactora convencional o calentamiento asistido por microondas y la aplicación de reactivos oxidantes como: HNO_3 , H_2SO_4 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$, $\text{HNO}_3 + \text{HF}$ ⁷.

Idealmente el procedimiento de digestión debería garantizar que los analitos se solubilicen por completo bajo diferentes condiciones de temperaturas y presión, liberándose en una forma compatible con la técnica analítica utilizada para obtener resultados analíticos precisos⁸.

En otras palabras, la digestión por vía húmeda se basa en la descomposición de la muestra mediante la aplicación de disolventes inorgánicos, dejando disueltos los elementos que se desean analizar y destruyendo la materia orgánica presente con la finalidad de eliminar las interferencias.

4.1 Tipos de digestión

4.1.1 Digestión ácida tradicional (DAT).

Es la técnica más utilizada para la preparación de muestras por su bajo costo, consiste en disolver la muestra mineral (en estado sólido) mediante el uso de ácidos concentrados y

la aplicación de temperaturas elevadas, con el fin de conseguir la disolución completa del analito y la reducción de interferencias presentes⁵.

Para llevar a cabo una *DAT* se emplea un vaso de precipitado, luna de reloj y una plancha calefactora. El poco material y equipo empleado la convierte en una técnica sencilla y accesible. Se debe realizar bajo una campana de extracción y utilizar equipo de protección personal adecuado (*EPP*). Al ser una técnica que se realiza en recipientes abiertos se debe considerar la existencia de pérdidas de muestra por vapores y la contaminación por factores externos⁹.

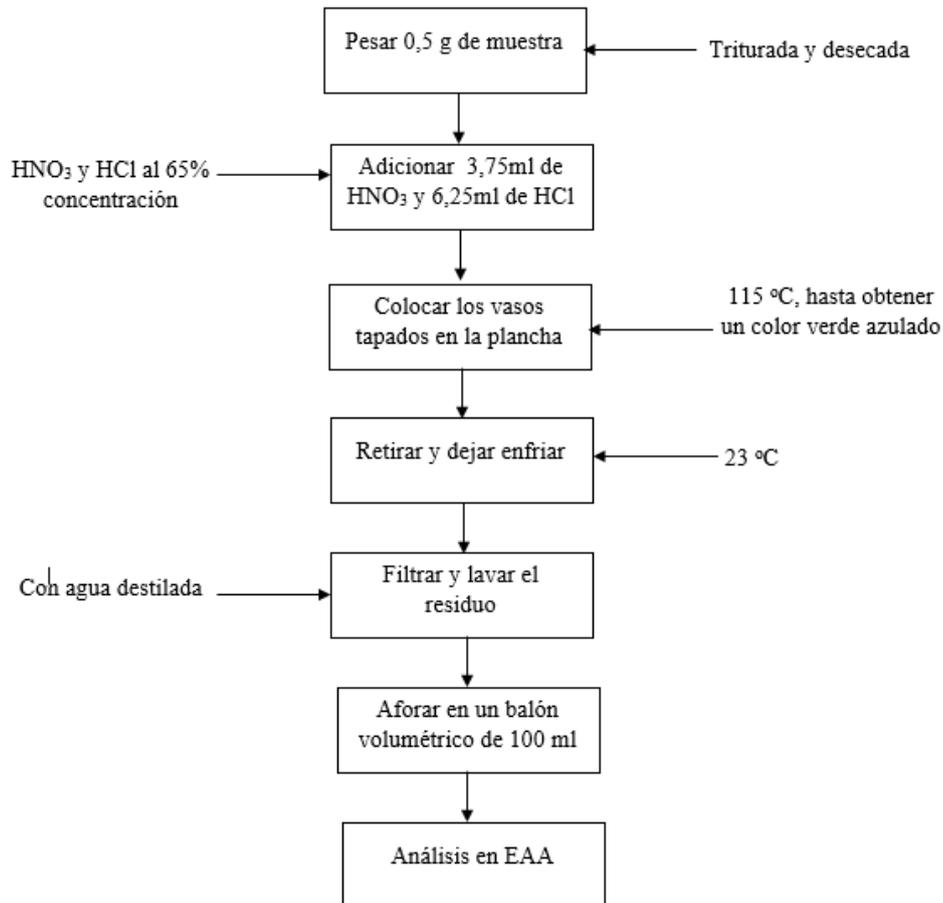
La temperatura aplicada y el tiempo de duración del proceso van a variar dependiendo de la matriz mineral a tratar. La *DAT* para la digestión de concentrado de *Cu* se realiza normalmente a temperaturas entre 95 – 120 °C.

Figura 1. Digestión ácida para la determinación de la concentración de *Cu*.



Fuente: Autoría propia.

Figura 2. Diagrama de proceso para análisis de muestras de Cu por DAT.



Fuente: Autoría propia.

4.1.1.1 Ventajas de la DAT.

La principal ventaja que presenta el método de *DAT* o de vaso abierto es su bajo costo debido al requerimiento de pocos materiales y equipos para su realización, el valor económico de una plancha calefactora es significativamente más bajo que un equipo de digestor microondas⁶.

Además, la *DAT* por realizarse a vaso abierto permite utilizar mezclas de ácidos con bajo riesgo de explosión como consecuencia del exceso de vapores originados por la variación de presiones y temperaturas de ebullición de los diferentes ácidos empleados¹.

Otra ventaja que presenta la *DAT* es la simple manipulación del equipo y la sencilla metodología empleada, esto se debe a que la temperatura del equipo es el único parámetro modificable en el procedimiento¹⁰.

4.1.1.2 Desventajas de la DAT.

Entre las desventajas más relevantes de la *DAT* se encuentra el tiempo de digestión, el cual, va a depender de la muestra a analizar, de la concentración del analito presente y de las interferencias como la materia orgánica, el proceso puede tardar de minutos a horas.

Además, el personal encargado del proceso se encuentra expuesto a vapores tóxicos, existe más riesgo de contaminación del analito al realizarse en vaso abierto y requiere el uso de cantidades mayores de ácidos lo que genera más contaminación.

La *DAT* puede presentar una descomposición de la matriz deficiente para algunos materiales como en el caso del fosforo³.

4.1.2 Digestión ácida asistida por microondas (DAAM).

Es una variación dentro de la digestión húmeda. En la *DAAM* la muestra es calentada por la energía del horno digestor microondas generada por un magnetrón con ondas de 2.54GH.z que se dispersan en el recipiente que contiene la muestra con ayuda de un agitador⁸.

El uso de recipientes cerrados permite aplicar temperaturas elevadas sin pérdidas de reactivos y analitos, minimizando los riesgos de contaminación por polvo a través del aire u otros agentes como microorganismos. Se ha determinado que los ácidos más utilizados en la *DAAM* son: HNO₃, HCl, H₂O₂ dependiendo del origen de la muestra¹¹.

La temperatura de los ácidos se puede elevar por encima de su punto de ebullición cuando la presión aplicada es mayor a la atmosférica. En la *DAAM* normalmente emplea temperaturas entre 180-220 °C, pero este parámetro será modificado dependiendo del tipo de material que se desea tratar.

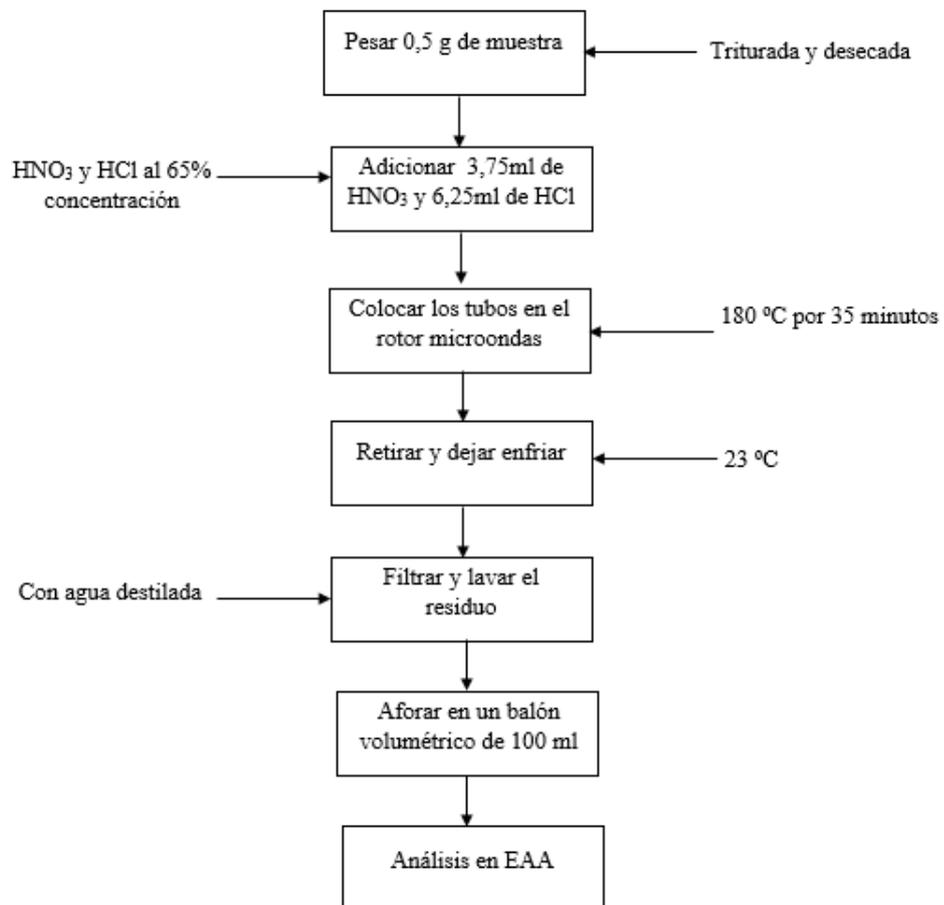
En la digestión de una muestra de concentrado de cobre se emplea una temperatura de 180°C y un tiempo entre 15 a 20 minutos.

Figura 3. Horno de Digestión Ácida por Microondas (DAAM).



Fuente: Tomada de ¹².

Figura 4. Diagrama de proceso para análisis de muestras de Cu por DAAM.



Fuente: Autoría propia.

4.1.2.1 Ventajas de la DAAM.

La técnica de *DAAM* ofrece grandes ventajas sobre las técnicas de digestión tradicional o de vasos abiertos. Entre estos se encuentran el menor consumo de tiempo para la digestión de la muestra, debido a la velocidad de calentamiento del horno microondas y a la vez se pueden controlar los parámetros de presión y temperatura.

Esta técnica impide la pérdida de la muestra por volatilización, disminuye el riesgo de contaminación del analito y permite tratar múltiples muestras a la vez. Esta técnica permite la descomposición de muestras complejas⁴.

Otra ventaja que presenta la *DAAM* es la disminución de contaminación, debido al requerimiento de menos reactivos para su realización, mejor descomposición de la matriz, evita la exposición directa del personal encargado de su manipulación a gases tóxicos perjudiciales para la salud.

4.1.2.2 Desventajas de la DAAM.

La principal desventaja o limitación que presenta la *DAAM* es en el sentido económico, debido a que el equipo digestor microondas tiene un valor monetario elevado a diferencia de la plancha calefactora utilizada en la *DAT*.

Emplea una metodología más compleja en la manipulación de su equipo, por lo que requiere un personal más capacitado para llevar a cabo su ejecución.

5. EVALUACIÓN DEL MÉTODO

Es el proceso de demostrar que un método analítico es aceptable para su propósito previsto o también se define como la evaluación del desempeño de un método, esto significa que el objetivo final del proceso de evaluar un método es proporcionar evidencia de que el mismo está listo para obtener resultados confiables y coherentes.

La *EM* en analítica se lleva a cabo para asegurar que todas las mediciones futuras en el análisis de rutina estarán lo suficientemente cerca del valor real desconocido para el contenido del analito en la muestra.

5.1 Parámetros de evaluación del rendimiento de un método

Los parámetros de rendimiento clásicos utilizados para la evaluación del rendimiento de un método son: exactitud, precisión, linealidad, rango de aplicación, límite de detección (*LOD*), selectividad / especificidad, límite de cuantificación (*LOQ*), recuperación y robustez.

En la presente investigación para la comparación de la eficiencia de las técnicas *DAT* y *DAAM* en la preparación de muestras de concentrado de *Cu* se analizan los parámetros de precisión, exactitud y porcentaje de recuperación, en base a la revisión bibliográfica realizada con el fin de determinar la técnica que proporciona los resultados más confiables.

5.1.1 Precisión.

Se define como la concordancia entre los valores medidos obtenidos mediante mediciones repetidas en el mismo objeto en condiciones específicas. La precisión generalmente se evalúa mediante análisis repetidos de muestras de validación y generalmente se expresa en forma de "imprecisión", como desviación estándar absoluta (*s* o *DS*), desviación estándar relativa (*DSR*), coeficiente de variación (*CV*) o varianza (s^2)¹³.

5.1.2 Exactitud.

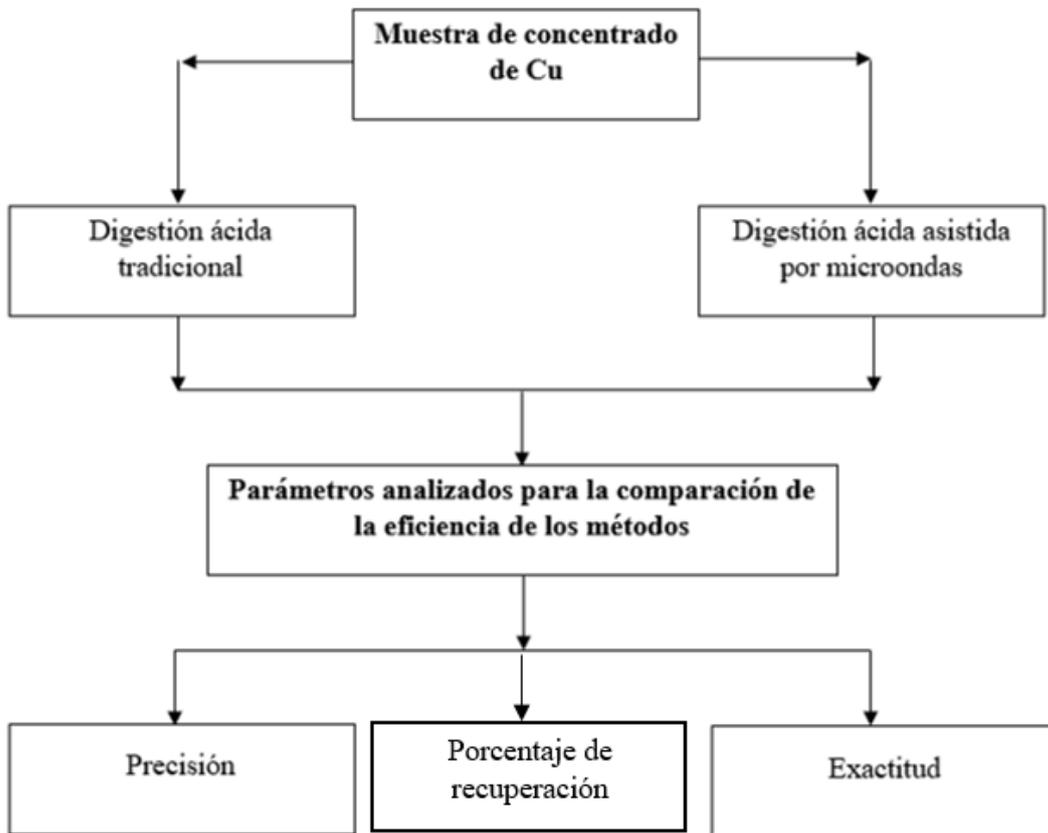
Es importante señalar que la exactitud es el parámetro más crucial que cualquier método analítico debe abordar, porque, permite estimar el error total que afecta al método. La exactitud se define como la concordancia que existe entre el valor de una medida y el valor real, es decir, mide la diferencia o variación que existe entre los resultados obtenidos y el valor de referencia.

La precisión y la exactitud son los parámetros que determinan el error total del análisis realizado.

5.1.3 Porcentaje de recuperación

Se define como la cantidad de producto recuperado luego de ser sometido a un proceso de síntesis y purificación, es decir, es la relación entre el compuesto puro y el compuesto inicial analizado.

Figura 5. Diagrama explicativo del diseño de evaluación de los métodos analizados.



Fuente: Autoría propia.

6. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En base a la recolección de información obtenida mediante la revisión bibliográfica, se procedió a realizar el análisis correspondiente:

Valdés (2018) en su diseño experimental para la determinación de *Cu* por dos técnicas diferentes de *digestión ácida* obtiene los siguientes valores de absorbancia de las muestras analizadas por tetraplicado como se puede visualizar a continuación en la **Tabla 1**:

Tabla 1. Resultados de absorbancia de *Cu* por DAT Y DAAM.

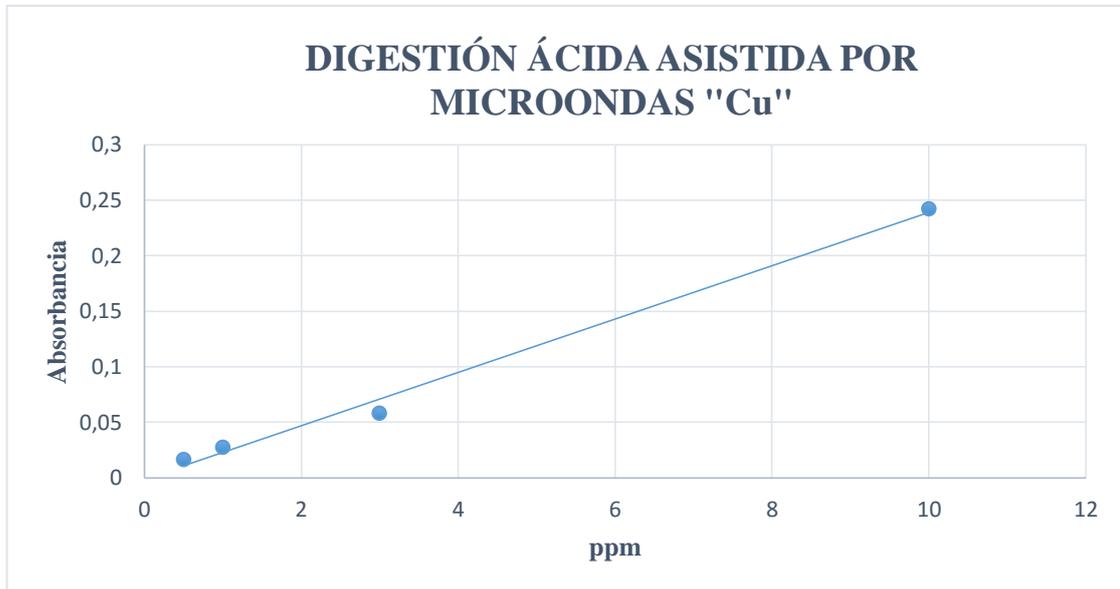
MÉTODO DE DIGESTIÓN EMPLEADO		
Digestión ácida asistida por microondas		
Solución de lectura	Concentración (ppm)	Absorbancia
Muestra 1	0,5	0,0275
Muestra 2	1	0,0464
Muestra 3	3	0,1062
Muestra 4	10	0,4734
Digestión ácida tradicional		
Solución de lectura	Concentración (ppm)	Absorbancia
Muestra 1	0,5	0,0162
Muestra 2	1	0,0276
Muestra 3	3	0,0579
Muestra 4	10	0,2422

Fuente: Autoría propia basada en datos obtenidos de ¹.

En la **Tabla 1**, se puede observar la diferencia entre la cantidad de *Cu* cuantificada por cada una de las técnicas de digestión. Para realizar el análisis de los datos es necesario tener en cuenta que entre más cercano sea el R^2 a 1, habrá una mejor linealidad. Se puede realizar el ajuste de las gráficas para obtener un valor de R^2 más cercano a 1.

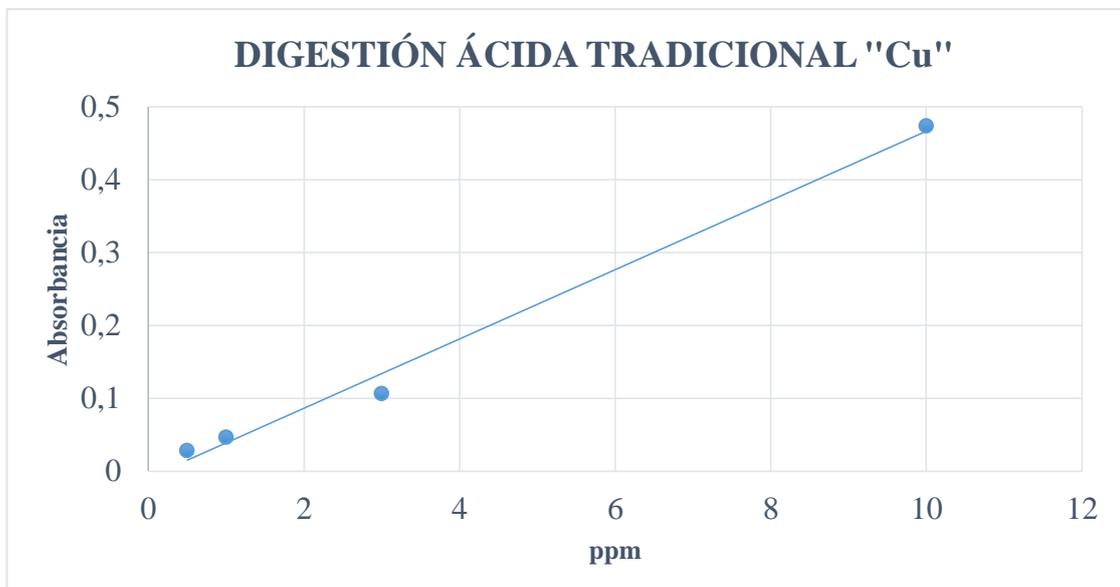
En la **Figura 7.**, se puede observar la relación de la cuantificación de la concentración de *Cu* vs la absorbancia, para establecer la curva de calibración de la técnica de *DAAM*, quedando la ecuación de la recta definida de la siguiente manera: $y = 0,024x - 0,001$ y el valor $R^2=0,9971$.

Figura 6. Curva de calibración para *DAAM* para determinación de *Cu*.



Fuente: Elaboración propia en base a datos obtenidos de¹.

Figura 7. Curva de calibración para *DAT* para determinación de *Cu*.



Fuente: Elaboración propia en base a datos obtenidos de¹.

En la **Figura 8**, se relaciona la cuantificación de la concentración de *Cu* vs la absorbancia obtenida, para establecer la curva de calibración de la técnica de *DAT*, quedando la ecuación de la recta definida de la siguiente manera: $y = 0,0472x - 0,006$ y el valor $R^2=0,9965$. El valor de R^2 para esta técnica es menor que el valor obtenido en la técnica de *DAAM*, lo que indica que la *DAAM* presenta una mayor relación entre las variables.

Tabla 2. Tabla resumen de estadísticos de *Cu* contenido en la muestra mediante *DAT* Y *DAAM*.

ESTADÍSTICOS PARA DETERMINACION DE <i>Cu</i> MEDIANTE <i>EAA</i>				
Material de referencia	47,04			
s² del Material de referencia	0.05			
Método	<i>DAT</i>	% Recuperación	<i>DAAM</i>	%Recuperación
ppm de <i>Cu</i> obtenido (M)	34,71	73,76	46,93	99,77
s	0,52		0,34	
CV	1,5		0,72	
s²	0,27		0,12	

Fuente: Elaboración propia en base a datos obtenidos de ¹.

Como se puede visualizar en la **Tabla 2.**, el porcentaje de recuperación del analito de interés (*Cu*), es mayor para el método de *DAAM* siendo este 99,77% en comparación a 73,76% de la *DAT*.

Figura 8. Resultados de la Prueba F de snedecor para las varianzas de resultados de ppm de Cu..

Valores estudiados	Referencial vs DT	Referencial vs DAAM	DT vs DAAM
Hipótesis de contraste	H_0 : Varianzas muestrales son iguales. $S^2_{ref} = S^2_{DT}$ H_1 : Varianzas muestrales son distintas $S^2_{ref} \neq S^2_{DT}$	H_0 : Varianzas muestrales son iguales. $S^2_{ref} = S^2_{DAAM}$ H_1 : Varianzas muestrales son distintas $S^2_{ref} \neq S^2_{DAAM}$	H_0 : Varianzas muestrales son iguales. $S^2_{DT} = S^2_{DAAM}$ H_1 : Varianzas muestrales son distintas $S^2_{DT} \neq S^2_{DAAM}$
F calculado	5,69	2,40	2,37
F crítico	6,61	6,61	161,44
Análisis	F calc < F tabla Se acepta H_0 , se rechaza H_1 No hay diferencia significativa	F calc < F tabla Se acepta H_0 , se rechaza H_1 No hay diferencia significativa	F calc < F tabla Se acepta H_0 , se rechaza H_1 No hay diferencia significativa

Fuente: Tomado de¹.

Figura 9. Resultados de la Prueba t student para la media de resultados de ppm de Cu.

Valores estudiados	Referencial vs DT	Referencial vs DAAM	DT vs DAAM
Hipótesis de contrastes	H_0 : No existe diferencia significativa entre medias H_1 : Existe diferencia significativa entre medias	H_0 : No existe diferencia significativa entre medias H_1 : Existe diferencia significativa entre medias	H_0 : No existe diferencia significativa entre medias H_1 : Existe diferencia significativa entre medias
t calculado	51,52	0,55	27,75
t crítico	2,45	2,45	4,30
Análisis	t calc > t tabla Se rechaza H_0 , se acepta H_1 Existe diferencia significativa entre sus medias	t calc < t tabla Se acepta H_0 , se rechaza H_1 No hay diferencia significativa entre sus medias	t calc > t tabla H_0 se rechaza, H_1 se acepta Existe diferencia significativa entre sus medias

Fuente: Tomado de¹.

Las regresiones para *DT* y *DAAM* dan un R^2 cercano entre sí, representando un buen grado de fidelidad del método empleado. Para el análisis de contraste de los métodos frente al valor referencial de C_u , se realiza un estudio de hipótesis:

- H_0 ambas varianzas poblacionales son iguales y
- H_1 las varianzas poblacionales son distintas.

Para la prueba de significancia ***F de Snedecor*** con 95 % de confianza, tiene un ***Fcalc*** menor que el establecido por el ***Fcrit*** por lo que en ambos casos: el H_0 se acepta, determinando homogeneidad de las varianzas, sin diferencias significativas entre los métodos. Esto indica que en términos de precisión ambos métodos son parecidos.

En el análisis de contraste de los métodos frente al valor referencial de C_u de la media, se realizan los estudios de hipótesis. Para *DT* las hipótesis son:

- H_0 anuncia que existe una diferencia significativa entre la media, la cual es distintas al valor referencial
- H_1 postula que la media de *DT* no es significativamente diferente al valor referencial.

El ***Tcrit*** con un 95 % de confianza, tiene por valor 2,45 el cual es mayor que el ***Tcalc*** con valor 51,52. El análisis apunta a que H_0 se acepta, siendo la media de *DT* significativamente distinta a la del valor referencial.

Para el caso de *DAAM*, al igual que el caso anterior el *Tcrit* es de 2,45, pero el *Tcalc* es de 0,55, siendo este último menor. Por lo tanto, según los enunciados expuestos, se cumple H_1 , enunciado que postula que no existe diferencia significativa entre el valor referencial y *DAAM*.

En términos de exactitud, existen grandes diferencias en los resultados obtenidos de las técnicas comparadas. Según el estadístico *t de student*, se realiza un estudio de hipótesis:

- H_0 , verifica que la media poblacional del método por *DT* es igual a la de *DAAM*
- H_1 verifica que la media poblacional del método por *DT* es distinta a la de *DAAM*.

El ***Tcalc*** es de 27,75 mientras que el *tcrit* es 4,30. Al ser ***Tcalc*** mayor que ***Tcrit***, H_1 se acepta y H_0 se rechaza, comprobando de esta manera que las medias poblacionales de las técnicas son significativamente diferentes.

En términos de precisión no existe diferencia significativamente alta entre las técnicas, pero si existen diferencias significativas en términos de exactitud entre los métodos. Los errores presentados pueden ser consecuencia de una matriz con alta interferencia que genera una alteración en la lectura de absorbancia en la muestra de estudio. Esto comprueba que en *DAAM* la eliminación de interferencias es más alta que en *DT*, obteniéndose resultados más cercanos al nominal con $r^2= 0,9975$.

En otros estudios realizados por Mercado (2016) en la determinación de *Cu* en diferentes muestras, deduce que no se aprecian diferencias significativas en los resultados de porcentaje de recuperación, en cuanto a los resultados estadísticos como se observa en la **Tabla 3.**, la *s* le concede una mayor precisión y exactitud para la *DAAM*, además, en su estudio destaca para la *DAAM* los tiempo de operación son más reducidos a diferencia de la *DAT*.

Tabla 3. Comparación de la *DAT* Y *DAAM* para la determinación de *Cu*.

Método	Digestión tradicional		Digestión microondas	
	% de Cu obtenido	% recuperación	% de Cu obtenido	% recuperación
N				
1	9,24	96,35	9,57	99,79
2	9,51	99,17	9,52	99,37
3	9,52	99,27	9,51	99,17
4	9,36	97,60	9,57	99,79
Media	9,41	98,10	9,54	99,53
S	0,134		0,032	
CV (porcentual)	1,42		0,34	
s^2	0,018		0,001	

Fuente: Tomado de ¹⁴.

Los valores obtenidos de los ensayos realizados para la determinación de *Cu* de la investigación de Mercado (2016) **Tabla 3.**, reafirman los resultados del análisis de Valdez (2018) expresados en **Tabla 1 y 2.**, concediéndole mayor precisión, exactitud y porcentaje de recuperación al método de *DAAM*.

7. CONCLUSIÓN

- De acuerdo con la información obtenida mediante revisión bibliográfica, aunque la *DAT* es la técnica más sencilla y económica, se determinó que la *DAAM* presenta las mejores ventajas para la transformación y adecuación de muestras minerales, esto se debe a que se realiza en menos tiempo, utiliza menos cantidad de agentes oxidantes y evita la contaminación de la muestra por factores externos. Además, resulta menos contaminante para el ambiente y disminuye los riesgos de intoxicación al personal.
- En base a los datos bibliográficos obtenidos de estudios realizados anteriormente, se logra determinar que la técnica *DAAM* presenta una mejor exactitud para la detección y cuantificación de *Cu* en comparación con *DAT*. Según los análisis estadísticos en términos de precisión no existen diferencias significativas entre las técnicas. Para *DAAM* el porcentaje de recuperación es 99,77% y para *DAT* 73,76%. Además, el R^2 para *DAT* y *DAAM* fueron de 0.9965 y 0.9971 respectivamente, esto indica que existe una mayor linealidad para *DAAM*. Los errores que presenta la *DAT* pueden ser consecuencia de una matriz con interferencias lo que genera una alteración en la lectura de absorbancia, estas interferencias se pueden atribuir a la solubilidad parcial de los componentes de la muestra a analizar. Queda demostrado que la *DAAM* es la técnica con mayor eficiencia sobre la *DAT* para la preparación de muestra, gracias a su sistema más óptimo.

8. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Rodríguez, V.; Alexis, F. Determinación de cobre mediante comparación de dos métodos: digestión tradicional y digestión ácida asistida por microonda. Tesis, Universidad Técnica Federico Santa María. **2018**.
- (2) Pereira, R. M.; Crizel, M. G.; La, D.; Novo, R.; Marques, C.; Mesko, M. F. Multitechnique Determination of Metals and Non-Metals in Sports Supplements after Microwave-Assisted Digestion Using Diluted Acid. *Microchem. J.* **2019**, *145* (October 2018), 235–241. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.10.043>.
- (3) Mohamed, R.; Zainudin, B. H.; Yaakob, A. S. Method Validation and Determination of Heavy Metals in Cocoa Beans and Cocoa Products by Microwave Assisted Digestion Technique with Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Food Chem.* **2020**, *303* (August 2019), 125392. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125392>.
- (4) Wathudura, P. D.; Peiris, C.; Navarathna, C. M.; Mlsna, T. E.; Kaumal, M. N.; Vithanage, M.; Gunatilake, S. R. Chemosphere Microwave and Open Vessel Digestion Methods for Biochar. *Chemosphere* **2020**, *239*, 124788. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124788>.
- (5) Skoog, D.A.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. *Principios de Análisis Instrumental*, 6ta ed.; Cervantes, S., Ed.; Cengage Learning Editores: Mexico, 2008; p 1063.
- (6) Patole, S. P.; Simões, F.; Yapici, T. F.; Warsama, B. H.; Anjum, D. H.; Costa, P. M. F. J. Talanta An Evaluation of Microwave-Assisted Fusion and Microwave-Assisted Acid Digestion Methods for Determining Elemental Impurities in Carbon Nanostructures Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Talanta* **2016**, *148*, 94–100. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.10.053>.
- (7) Dinali, G. S.; Ramos, S. J.; Carvalho, T. S. De; Carvalho, G. S.; Oliveira, C. De; Siqueira, J. O.; Roberto, L.; Guilherme, G. PT Corresponding Author NU SC. *J. Geochemical Explor.* **2018**, #pagerange#. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.11.016>.
- (8) Adolfo, F. R.; Cícero, P.; Leal, G. C.; Bohrer, D.; Viana, C.; Carvalho, L. M. De. Journal of Food Composition and Analysis Simultaneous Determination of Fe and Ni in Guarana (Paullinia Cupana Kunth) by HR-CS GF AAS : Comparison of Direct Solid Analysis and Wet Acid Digestion Procedures. *J. Food Compos. Anal.* **2020**, *88* (November 2019), 103459. <https://doi.org/10.1016/j.jfca.2020.103459>.

- (9) Martínez, M. Comparación de Métodos de Digestión En La Determinación de Cobre En Muestras de Chocolate. **2016**.
- (10) Fernandez, A.; Dijk, J. Van; Müller, I. A.; Bernasconi, S. M. Siderite Acid Fractionation Factors for Sealed and Open Vessel Digestions at 70 ° C and 100 ° C. *Chem. Geol.* **2016**, *444*, 180–186. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2016.10.015>.
- (11) Pinheiro, F. C.; Babos, D. V.; Barros, A. I.; Pereira-filho, E. R.; Nóbrega, J. A. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis Microwave-Assisted Digestion Using Dilute Nitric Acid Solution and Investigation of Calibration Strategies for Determination of As , Cd , Hg and Pb in Dietary Supplements Using ICP-MS. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2019**, *174*, 471–478. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.06.018>.
- (12) Herrera, A. Espectrofotometría de absorción atómica según NORMA UNE-EN 15290. Técn. Tesis, Universidad Técnica Federico Santa Maria. **2019**.
- (13) Raposo, F.; Ibelli-bianco, C. Trends in Analytical Chemistry Performance Parameters for Analytical Method Validation : Controversies and Discrepancies Among Numerous Guidelines. *Trends Anal. Chem.* **2020**, *129*, 115913. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2020.115913>.
- (14) Mercado, M. Comparación de métodos de digestión en la determinación de cobre en muestras de chocolate. Técn. Tesis, Universidad Técnica Federico Santa Maria. **2016**.