

UNIVERSIDAD NACIONAL DEL CALLAO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
ESCUELA PROFESIONAL DE INGENIERÍA QUÍMICA



**“MODELOS MATEMÁTICOS PARA LA REMOCIÓN DE
Hg (II) UTILIZANDO BIOMASA PREPARADA POR
CARRAGENINA DE ALGAS MARINAS
(CHONDRACANTHUS CHAMISSOI) Y QUITINA DE
DESECHOS DE CANGREJO”**

**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
INGENIERO QUIMICO**

ANGIE BETZY CONDOR DOMINGUEZ

KARIN OROS FUERTE

**Callao, enero, 2018
PERÚ**

This block contains several handwritten signatures and stamps. At the top right, there is a signature that appears to be 'Angie Betzy Condor Dominguez'. Below it is another signature, possibly 'Karin Oros Fuerte'. Further down, there is a large, stylized signature that could be 'Carla Oros'. At the bottom right, there is a circular stamp or signature, possibly a reviewer's mark.

PRÓLOGO DEL JURADO

La presente Tesis fue Sustentada por la señorita Bachiller **CONDOR DOMINGUEZ ANGIE BETZY** y la señorita Bachiller **OROS FUERTE, KARIN**; ante el **JURADO DE SUSTENTACION DE TESIS** conformado por los siguientes Docentes Ordinarios:

Ing. Dr. RODRÍGUEZ TARANCO OSCAR JUAN:	PRESIDENTE
Ing. Mg. RODRIGUEZ VILCHEZ RICARDO:	SECRETARIO
Ing. Mg. IPANAQUE MAZA CALIXTO:	VOCAL
Lic. Mg. REYNA SEGURA ANA MARIA:	MIEMBRO SUPLENTE
ING VICTOR HUGO AVALOS JACOBO:	ASESOR

Tal como está asentado en el Libro de Actas N° 1 de Tesis con Ciclo de Tesis Fólío N° 029 y Acta N° 028, de fecha **VEINTICINCO DE ENERO DE 2017**, para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, en la modalidad de titulación de tesis con ciclo de tesis, de acuerdo a lo normado por el reglamento de Grados y Títulos aprobado con resolución N° 309-2017-cu de fecha 24 de octubre de 2017 y en su cuarta Disposición Transitoria, norman los requisitos de los expedientes para la obtención del grado Académico de Bachiller.

DEDICATORIA

*Dedicado a nuestros padres,
quienes nos encaminaron e
hicieron posible la realización de
la presente tesis.*

AGRADECIMIENTO

Agradecemos el apoyo de los profesores de nuestra alma mater, la prestigiosa universidad Nacional del Callao, en especial nuestro sincero agradecimiento a nuestro tutor Ingeniero Víctor Hugo Avalos Jacobo, por su compromiso y ayuda para llegar a nuestro objetivo, que fue la culminación de la presente tesis.

INDICE

TABLAS DE CONTENIDO.....	6
RESUMEN.....	12
ABSTRACT.....	13
I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION.....	14
1.1. Identificación del problema.....	14
1.2. Formulación del problema.....	15
1.2.1. Problema general.....	15
1.2.2. Problemas específicos.....	15
1.3. Objetivos de la investigación.....	15
1.3.1. Objetivo general.....	15
1.3.2. Objetivos específicos.....	16
1.4. Justificación.....	16
1.5. Importancia.....	20
II. MARCO TEORICO.....	21
2.1. Antecedentes del estudio.....	21
2.2. Marco conceptual.....	24
2.2.1. La naturaleza del mercurio.....	25
2.3. Tecnologías utilizadas para remoción de mercurio.....	28
2.4. Bioadsorbentes.....	30

2.4.1. Algas Rojas (Chondracanthus Chamiisoi).....	31
2.4.2. Cangrejo Violáceo	33
2.5. Mecanismos de biosorción.....	36
2.6. Propiedades que afectan la bioadsorción.....	37
2.6.1. Propiedades del adsorbato.....	37
2.6.2. Influencia del pH.....	38
2.6.3. Efecto de la fuerza iónica.....	39
2.6.4. Tiempo de contacto.....	40
2.6.5. Características del adsorbente.....	40
2.7. Isotermas de adsorción	41
2.7.1. Isoterma de Langmuir	42
2.7.2. Isoterma de Freundlich	44
2.8. Modelos Cinéticos.....	45
2.9. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente.....	47
2.10. Definición de términos.....	50
III. VARIABLES E HIPOTESIS.....	53
3.1. Variables de la investigación.....	53
3.2. Operacionalización de variables.....	54
3.3. Hipótesis general e hipótesis específicas.....	55
3.3.1. Hipótesis principal	55
3.3.2. Hipótesis específicas.....	55

IV. METODOLOGÍA	56
4.1. Tipo de investigación.	56
4.2. Diseño de la investigación.....	56
4.3. Población y muestra	57
4.4. Técnicas e Instrumentos de recolección de datos.....	58
4.4.1. Lugar de ejecución.....	58
4.4.2. Técnica de Recolección de Datos	58
4.4.3. Instrumento de Recolección de datos	69
4.5. Procedimientos de recolección de datos.....	70
4.5.1. Diseño Factorial	75
4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos	77
V. RESULTADOS.....	79
5.1. Resultados parciales	79
5.1.1. Evaluación de datos obtenidos.....	79
5.1.2. Resultados de la cantidad adsorbida y porcentaje de adsorción.	85
5.1.3. Isotermas de adsorción.....	88
5.1.4. Comportamiento cinético.....	98
5.2. Resultados finales.....	111
5.2.1. Modelos matemáticos para la isoterma del proceso	111
5.2.2. Modelos matemáticos para la cinética de adsorción.....	112
VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	114

6.1.	Contrastación de hipótesis con los resultados	114
6.2.	Contrastación de resultados con otros estudios similares.	116
VII.	CONCLUSIONES	119
VIII.	RECOMENDACIONES	120
IX.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	121
X.	ANEXOS	127
10.1.	Matriz de consistencia	127
10.2.	Diseño factorial completa del experimento.....	128
10.3.	Diagrama de bloques del procedimiento experimental	129
10.4.	Imágenes del proceso de remoción de Hg (II)	130
10.5.	Resultados de cantidad adsorbida a pH 5 y pH 7	137
10.6.	Comportamiento cinetico para pH 5 y pH 7.....	138
10.7.	Reporte de resultados a pH 5 del Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 14/11/2017	151
10.8.	Reporte de resultados a pH 7 del Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 16/11/2017	152
10.9.	Certificado del análisis de laboratorio particular para la muestra pH 3, 1ra dosis y 50 minutos de contacto.....	153
10.10.	Certificado de calibración de la malla N ° 20 realizada por laboratorio particular.....	155

10.11. Certificado de la solución de Hg marca Inorganic Venture	157
10.12. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 07/11/2017	161
10.13. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 14/11/2017	162
10.14. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 16/11/2017	163
10.15. Constancia de clasificación taxonómica de algas marinas utilizada. ...	164
10.16. Método APHA 4500-H+ VALUE para determinación de pH	165
10.17. Método EPA METHOD 200.8 para determinación de metales en aguas por ICPMS.....	170

TABLAS DE CONTENIDO

FIGURAS

2.1. Ciclo del Mercurio en el medio ambiente	27
2.2. Ciclo Biogeoquímico del Mercurio.....	28
2.3. Carrageno o carragenina.....	33
2.4. Quitina.....	35
2.5. Isotermas de adsorción.....	41
2.6. Generación de iones cargados positivamente en el plasma.....	49
2.7. Límites de Detección aproximados y abundancia isotópica.....	50
4.1. Diseño de investigación.....	57
4.2. Secado de algas marinas y cangrejos.....	59
4.3. Control de la temperatura Carragenina Semirefinado.....	60
4.4. Carragenina semirefinado obtenida	61
4.5. Tamizado de caparazones de cangrejo molido.....	61
4.6. Control de la temperatura Desproteínización.....	62
4.7. Control de temperatura Purificación.....	63
4.8. Quitina obtenida.....	63
4.9: Agitación tipo Batch.....	65
4.10: Extracción de dosis para análisis.....	66
4.11: Muestras en análisis	69
4.12: Resultados de primer ensayo de prueba	72
4.13: Resultados del ensayo final pH 3	74
4.14: Diseño factorial para pH 3	75

4.15: Diseño factorial completo general en Minitab 17	76
4.16: Diseño factorial por taguchi en Minitab 17	77
5.1. Resultados diseño Taguchi. Señal vs tiempo, ph en Minitab 17	80
5.2. Resultados diseño Taguchi. Medias vs tiempo, ph en Minitab 17	81
5.3. Resultados de análisis del diseño factorial general por Minitab 17	81
5.4. Resultados de Anova por Statgraphics Centurion 16	82

CUADROS

1.1. Estándares de calidad ambiental (ECA) para aguas	19
2.1. Propiedades fisico-químicas del mercurio en el medio ambiente.....	25
2.2. Ligandos presentes en los sistemas biológicos	39
2.3. Modelos Cinéticos de Adsorción.....	46
3.1. Operacionalización de variables.....	54
4.1. Dosificación final utilizada	64
4.2. Niveles de pH utilizados	65
4.3. Resultados de la curva de calibración en ug/L (ppb)	67
4.4. Resultados de la curva de calibración en cps	68
4.5. Dosis para el primer ensayo de prueba,.....	72
5.1. Resultados de cantidad adsorbida a pH 3.....	85
5.2. Valores para isotermas de cada pH ensayado.....	89
5.3. Coeficientes de Freundlich a pH 3 en Statgraphics Centurion 16	90
5.4. Coeficientes de Freundlich a pH 5 en Statgraphics Centurion 16	91
5.5. Coeficientes de Freundlich a pH 7 en Statgraphics Centurion 16	92
5.6. Resumen de resultados de isoterma de Freundlich	93
5.7. Coeficientes de Langmuir a pH 3 en Statgraphics Centurion 16	95
5.8. Coeficientes de Langmuir a pH 5 en Statgraphics Centurion 16	96
5.9. Coeficientes de Langmuir a pH 7 en Statgraphics Centurion 16	95
5.10. Resumen de resultados de isoterma de Langmuir	97
5.11. Valores para pseudo primer y segundo orden	101

5.12. Coeficientes para pseudo primer orden a pH 3 y 1ra dosis en Statgraphics Centurion 16	102
5.13. Coeficientes para pseudo primer orden a pH 3 y 2da dosis en Statgraphics Centurion 16	103
5.14. Coeficientes para pseudo primer orden a pH 3 y 3ra dosis en Statgraphics Centurion 16	104
5.15. Coeficientes para pseudo segundo orden a pH 3 y 1ra dosis en Statgraphics Centurion 16	107
5.16. Coeficientes para pseudo segundo orden a pH 3 y 2da dosis en Statgraphics Centurion 16	108
5.17. Coeficientes para pseudo segundo orden a pH 3 y 3ra dosis en Statgraphics Centurion 16	109
5.18. Resumen de resultados para pseudo primer orden	110
5.19. Resumen de resultados para pseudo segundo orden	110
5.20. Tabla de comparación de las isotermas.....	111
5.21. Valores aceptados para pseudo primer y pseudo segundo orden.....	113

GRÁFICOS

4.1. Curva de Calibración de Hg en Excel 2016.....	68
4.2. Resultados de primer ensayo de prueba en Excel 2016	73
5.1. Grafica de superficie en Minitab 17 primera dosis.....	79
5.2. Grafica de superficie en Minitab 17 segunda dosis.....	79
5.3. Grafica de superficie en Minitab 17 tercera dosis.....	80
5.4. Efectos principales para medias en Minitab 17	82
5.5. Interacción de variables en Minitab 17.....	83
5.6. Evaluación de medias por Statgraphics Centurion 16.....	83
5.7. Evaluación de interacción de variables en Statgraphics Centurion 16.....	84
5.8. Porcentaje de adsorción vs tiempo. 1ra dosis en Excel 2016.....	86
5.9. Porcentaje de adsorción vs tiempo. 2da dosis en Excel 2016.....	86
5.10. Porcentaje de adsorción vs tiempo. 3ra dosis en Excel 2016.....	87
5.11. Isoterma de Freundlich para pH 3 en Minitab 17.....	90
5.12. Isoterma de Freundlich para pH 5 en Minitab 17.....	91
5.13. Isoterma de Freundlich para pH 7 en Minitab 17.....	92
5.14. Isoterma de Langmuir para pH 3 en Minitab 17.....	94
5.15. Isoterma de Langmuir para pH 5 en Minitab 17.....	95
5.16. Isoterma de Langmuir para pH 7 en Minitab 17.....	96
5.17. Cinética de adsorción pH 3 en Excel 2016.....	98
5.18. Cinética de adsorción pH 5 en Excel 2016.....	99
5.19. Cinética de adsorción pH 7 en Excel 2016.....	99
5.20. Pseudo primer orden para pH 3 y 1ra dosis en Minitab 17.....	102

5.21. Pseudo primer orden para pH 3 y 2da dosis en Minitab 17.....	103
5.22. Pseudo primer orden para pH 3 y 3ra dosis en Minitab 17.....	104
5.23. Pseudo segundo orden para pH 3 y 1ra dosis en Minitab 17.....	107
5.24. Pseudo segundo orden para pH 3 y 2ra dosis en Minitab 17.....	108
5.25. Pseudo segundo orden para pH 3 y 3ra dosis en Minitab 17.....	109

RESUMEN

La presente tesis plantea los modelos matemáticos presentados en la bioadsorción de algas marinas y desechos de cangrejo para Hg (II), a las cuales previamente se efectuaron operaciones como secado, molienda, tamizado y modificación química. Para el desarrollo de la experimentación se ha utilizado una solución modelo de Hg (II) de 100 ug/L de concentración, el volumen de esta solución para cada prueba fue de 100 ml, a la cual se le adiciono dosis de adsorbentes en tres ph diferentes, tomando alícuotas cada 10 minutos, en un lapso de una hora.

Mediante Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICPMS) se ha obtenido la concentración de iones de mercurio, obteniendo un 100 % de adsorción de mercurio (II) cuando el peso de adsorbente es 2gr de carrageno semirefinado y 0.1 gr de quitina (primera dosis), tiempo de contacto 50 min y pH 3. Se evaluó mediante estos modelos matemáticos la influencia de la capacidad de adsorción del mercurio (II) y el comportamiento cinético frente a estos adsorbentes que provienen de algas marinas y desechos de cangrejo.

Estos resultados permiten inferir que una mezcla adecuada de carrageno semirefinado y quitina permite remover mercurio contenido en soluciones acuosas.

Palabras Clave: mercurio, bioadsorción, adsorbente, carrageno semirefinado, quitina.

ABSTRACT

In this thesis we have investigated the mathematical models presented in the bioadsorption of marine algae and crab waste for Hg (II), which previously had operations such as drying, grinding, sieving and chemical modification.

For the development of the experiment Hg (II) model solution of 100 ug / L of concentration was used, the volume of this solution for each test was 100 ml, to which was added a dose of adsorbents in three pH different, taking aliquots every 10 minutes, in a lapse of one hour.

By inductive coupling plasma mass spectrometry (ICPMS) the concentration of mercury ions has been obtained, obtaining a 100% adsorption of mercury (II) when the weight of absorber is 2gr of semi-refined carrageenan and 0.1g of chitin (first dose), contact time 50 min and pH 3. The influence of the adsorption capacity of mercury (II) and the kinetic behavior against these adsorbents that come from marine algae and crab waste was evaluated using these mathematical models.

These results allow us to infer that an adequate mixture of semirefined carrageenan and chitin allows the removal of mercury contained in aqueous solutions.

Keywords: mercury, bioadsorption, adsorbent, semi-refined carrageenan, chitin

I. PLANTEAMIENTO DE LA INVESTIGACION

1.1. Identificación del problema

La creciente contaminación debido al desarrollo tecnológico ha puesto en peligro inminente a los seres humanos y a nuestro medio ambiente, muestra de ello son los constantes cambios climáticos en el planeta.

El mercurio (Hg) es uno de los metales más tóxicos debido a sus efectos negativos sobre la salud humana y a la vida acuática. Las principales fuentes de contaminación por mercurio son los procesos industriales especialmente en el sector minero. La permanencia de estos compuestos en el aire es muy corta y rápidamente son eliminados por deposición, debido a su elevada actividad superficial y solubilidad en agua. (Carro de Diego, 2012, p. 10-11).

Para contrarrestar este problema el ser humano ha desarrollado diferentes tecnologías físicas, químicas y biológicas para la remoción de Hg. Estos métodos resultan en ocasiones costosas e ineficaces.

En la presente tesis se plantea utilizar la técnica de adsorción para la remoción de Hg (II) usando materiales de bajo costo para encontrar los modelos matemáticos que describan el comportamiento de esta técnica.

El Perú es rico en recursos naturales la cuales poseen una gama amplia de propiedades, de ellos se determinó utilizar algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y desechos de cangrejos, estos cumplirán el papel de adsorbentes, y debido al rico contenido de carragenina en algas marinas y quitina en los desechos de cangrejo, son ideales para la remoción de Hg (II).

1.2. Formulación del problema

1.2.1. Problema general

¿Cuáles serán los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo?

1.2.2. Problemas específicos

- a) ¿Cómo obtener datos experimentales para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo?
- b) ¿De qué manera determinar la isoterma para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo?
- c) ¿De qué forma obtener el comportamiento cinético para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo?

1.3. Objetivos de la investigación

1.3.1. Objetivo general

Establecer los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.

1.3.2. Objetivos específicos

- a) Obtener datos experimentales para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.
- b) Determinar la isoterma para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.
- c) Obtener el comportamiento cinético para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.

1.4. Justificación

❖ Justificación teórica

Los biosorbentes son materiales provenientes de la flora microbiana, algas, plantas, biomásas residuales, productos agroindustriales o algunos biopolímeros, estos deben ser capaces de adsorber directamente de la solución, el metal de forma iónica. (Tejada Tovar et al., 2014, p. 115)

La quitina, el quitosano y sus derivados, han ganado una amplia atención como bioadsorbentes eficaces debido a su bajo costo y alto contenido de grupos funcionales amino e hidroxilo, que muestran significativo potencial de adsorción para la eliminación de diversos contaminantes acuáticos (Tejada Tovar et al., 2015, p. 47).

Por otro lado, los materiales lignocelulósicos en su mayoría están conformados por celulosa, hemicelulosa, pectina y lignina. Estos polímeros de cadenas largas ramificadas o lineales, se encuentran presentes en las paredes celulares de las plantas, y son los principales responsables de la adsorción de los iones metálicos. (Tejada Tovar et al., 2014, p. 117).

Tomando estas teorías se escogieron dos biomateriales (algas y cangrejos) de fácil disposición, a las cuales se les realizaron tratamientos fisicoquímicos con el propósito de mejorar la remoción de mercurio.

❖ **Justificación tecnológica**

Para la remoción de mercurio actualmente se utilizan diferentes técnicas las cuales tienen ciertas deficiencias. Una de las tecnologías más promisorias y eficientes para la remoción de metales en volúmenes de agua, es la bioadsorción de metales utilizando biomasa muerta o derivados de estos materiales, en la presente tesis los materiales utilizados son las algas marinas y desechos de cangrejos del litoral peruano.

❖ **Justificación económica**

Las tecnologías que se conocen actualmente para la remoción de metales son en su mayoría costosas. La contaminación de estos metales en los diferentes poblados del Perú se ha incrementado de manera alarmante debido al desarrollo industrial.

Es necesario contar con alternativas tecnológicas que posibiliten la remoción de los contaminantes en condiciones económicamente favorables, lo cual se evidencia mediante el aprovechamiento de desechos. Se propone una alternativa económicamente viable debido a la capacidad de depuración y al costo moderado para su aplicación.

❖ **Justificación ambiental**

La contaminación generada por el mercurio impacta directamente al medio ambiente puesto que no puede ser degradado y tiende a bioacumularse y a biomagnificarse, llegando a alcanzar concentraciones mayores a los límites máximos permisibles (LMP).

Es por ello que se plantea utilizar la carragenina obtenida de las algas marinas y aprovechar la quitina obtenida de los desechos de cangrejos, esta última lo encontramos en grandes cantidades y que actualmente es desechado inapropiadamente, esto contribuye a la contaminación medio ambiental. De esta manera contribuimos a disminuir la contaminación generada por el mercurio y los desechos de cangrejos.

❖ **Justificación legal**

Es fundamental asegurar que el agua para consumo humano cumpla con la normativa peruana establecida según las leyes de estándares de Calidad Ambiental (ECA), en el cuadro 1.1 se visualiza los límites permisibles establecidos y publicados en el Decreto Supremo N° 004-2017-MINAM para

Hg en aguas, para las diferentes matrices, están divididas en cuatro categorías a su vez cada una se divide en subcategorías, estos límites máximos presentados en el decreto Supremo están representadas en unidades de mg/L o ppm.

CUADRO 1.1

ESTÁNDARES DE CALIDAD AMBIENTAL (ECA) PARA AGUAS

Categoría	MATRIZ			Unidad (mg/l)
Categoría 1 – A (Poblacional y Recreacional)	Aguas superficiales destinadas a la producción de agua potable.	A1	Aguas que pueden ser potabilizadas con desinfección.	0.001
		A2	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento convencional.	0.002
		A3	Aguas que pueden ser potabilizadas con tratamiento avanzado.	0.002
Categoría 1 – B (Poblacional y Recreacional)	Aguas superficiales destinadas para recreación.	B1	Contacto primario	0.001
		B2	Contacto secundario	No presenta valor
Categoría 2	Extracción, cultivo y otras actividades marino costeras y continentales.	Sub Categoría 1 (C1)	Extracción y cultivo de moluscos, equinodermos y tunicados en aguas marino costeras.	0.00094
		Sub Categoría 2 (C2)	Extracción y cultivo de otras especies hidrobiológicas en aguas marino costeras.	0.0001
		Sub Categoría 3 (C3)	Actividades marino portuarias, industriales o de saneamiento en aguas marino costeras.	0.0018
		Sub Categoría 4 (C4)	Extracción y cultivo de especies hidrobiológicas en lagos o lagunas.	0.00077
Categoría 3	Riego de vegetales y bebida de animales.	D1: Riego de vegetales	Agua para riego no restringido	0.001
			Agua para riego restringido	0.001
		D2: Bebida de animales	Bebida de animales.	0.01
Categoría 4	Conservación del ambiente acuático	E1: Lagunas y lagos		0.0001
		E2: Ríos	Costa y sierra	0.0001
			Selva	0.0001
		E3: Ecosistemas marino costeras	Estuarios	0.0001
			Marinos	0.0001

Fuente: Decreto supremo N° 004-2017-MINAM, 2017.

1.5. Importancia

La presente investigación se enfoca en determinar los modelos matemáticos presentados en la remoción de Hg (II) utilizando algas marinas y cangrejos, la cual es importante para el estudio de la capacidad de adsorción y el comportamiento cinético de estos materiales, y así poder encontrar los parámetros que proporcionen la mayor adsorción de mercurio en medios acuosos, esta es una tecnología alternativa que reemplaza a las costosas tecnologías tradicionales, para finalmente obtener aguas aptas para el consumo humano y medio ambiente, con concentraciones por debajo de los límites estandarizados según lo publicado en el DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM.

II. MARCO TEORICO

2.1. Antecedentes del estudio.

• **CARRO DE DIEGO (2012). Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducción.** Universidade da Coruña – España. El objetivo principal de la tesis doctoral fue la búsqueda de materiales naturales con alta capacidad de eliminación de metales pesados, centrado principalmente en la eliminación de mercurio. Realizó estudios de competencia con otros contaminantes en disolución, tales como cationes divalentes o compuestos orgánicos, para determinar su influencia en el secuestro de mercurio. Trabajó en las modificaciones químicas de la biomasa para mejorar la estabilidad de los materiales y la capacidad de eliminación de contaminantes. En la tesis el autor concluye que el proceso de inmovilización ha permitido obtener una matriz adecuada mediante un proceso sol-gel para llevar a cabo la retención de la biomasa del alga parda *S. muticum*.

• **PAISIO et al. (2012). Remediación biológica de mercurio: recientes avances.** Universidad Nacional de Río Cuarto – Argentina. El objetivo de la investigación fue revisar los principales aspectos concernientes a la remediación biológica de Hg, enfatizando los avances más recientes. El estudio describe los diferentes mecanismos además de la capacidad de remoción de Hg y metilmercurio (MeHg) por bacterias, hongos, algas, plantas

y microorganismos rizosféricos. También se describen los resultados logrados con plantas. Los autores concluyen que los estudios realizados demuestran la alta capacidad para remoción de mercurio y sugieren profundizar los aspectos de aplicación de estos sistemas al tratamiento de efluentes industriales y/o ambientes contaminados con Hg.

• **PLAZA CAZÓN (2012). Remoción de metales pesados empleando algas marinas.** Universidad Nacional de la Plata – Argentina. La presente Tesis Doctoral tuvo como objetivo principal evaluar la posibilidad de uso de macroalgas marinas, *Macrocystis pyrifera* y *Undaria pinnatifida*, provenientes de la Patagonia Argentina para la remoción de mercurio, zinc, cadmio, cromo y níquel de soluciones acuosas, Asimismo, desarrolló los modelos teóricos que mejor se ajusten al comportamiento experimental observado. Por un lado, se llevó a cabo la modelización del equilibrio utilizando principalmente las isothermas de Langmuir y Freundlich. Por otro lado, se desarrolló los principales modelos cinéticos empleados. El Autor concluye que las especies estudiadas difieren en sus propiedades biosorbentes, además logra formular un protocolo de biosorción que podría ser aplicado para evaluar otros tipos de biomateriales.

• **TEJADA TOVAR et al. (2014). Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico.** Universidad de Cartagena- Colombia. El objetivo de la investigación fue revisar las generalidades de la adsorción como proceso alternativo para la remoción de

contaminantes en solución y las biomásas comúnmente usadas en estos procesos, además de algunas de las modificaciones realizadas para la mejora de la eficiencia de adsorción de las mismas.

En la investigación los autores concluyen que el uso de la adsorción para la remoción de contaminantes en solución acuosa mediante el uso de biomasa residual es aplicable a estos procesos de descontaminación evitando problemas subsecuentes como la generación de lodos químicos, y generando un uso alternativo a materiales considerados como desechos. Además, identifican algunas variables óptimas para el proceso como el pH de la solución, tamaño de partícula, temperatura y la concentración del metal.

• **TEJADA, Candelaria et al. (2015). Cinética e isothermas de bioadsorción de Hg (II) usando materiales residuales tratados con ácido cítrico.**

Universidad de Cartagena, Colombia. Los autores estudiaron la adsorción de Hg (II) a partir de biomásas residuales de bagazo de palma y cáscaras de ñame tratadas químicamente con ácido cítrico.

La determinación del metal en solución fue llevada a cabo mediante la formación del complejo $\text{Hg}(\text{CNS})_4^{-2}$ que fue medido por absorción en la región ultravioleta (281nm). Se encontró que los grupos hidroxilo y carboxilo presentes en los biomateriales modificados químicamente son los que tienen una mayor contribución al proceso de remoción.

Para este sistema se encontró que el modelo cinético de Elovich y el modelo isoterma de Freundlich son los que mejor describen el comportamiento de adsorción de Hg (II) en ambos biomateriales.

2.2. Marco conceptual.

El mercurio es un metal denso y de color blanco plateado que funde a -38.9°C . Sobre la superficie terrestre está presente en una concentración media de 0.08 mg.kg^{-1} . Las rocas ígneas, metamórficas y sedimentarias contienen mercurio en concentraciones superiores a 0.25 , 0.40 y 3.25 mg.kg^{-1} , respectivamente. El mercurio en el medio acuático existe esencialmente en tres formas: mercurio elemental, Hg^0 ; mercurio inorgánico, como ion divalente Hg^{2+} , que puede aparecer hidratado o acomplejado con cloruro, sulfuro, hidróxido o con materia orgánica disuelta y mercurio orgánico, principalmente como monometil mercurio que es la especie más nociva para la salud humana. (Carro de Diego, 2012, p. 10)

Un ejemplo de compuesto que contiene ion mercurio es el mineral rojo cinabrio, HgS , es decir, $\text{Hg}^{2+} \text{ S}^{2-}$. Como la mayoría de los sulfuros, esta sal es muy insoluble en agua; de hecho, el agua residual de las plantas de cloro-álcali a veces se trata mediante la adición de una sal soluble como el Na_2S que contiene el ion sulfuro, puesto que esta acción hace precipitar el ion mercurio en forma de H_2S . (Baird y Cann, 2014, p. 525).



La mayor parte del mercurio en el ambiente es inorgánico y se encuentra en forma de ion Hg^{2+} , o de iones inorgánicos complejos formados por este. En las aguas naturales, la mayor parte del Hg^{2+} se une a las partículas en suspensión y se deposita finalmente en los sedimentos. (Baird y Cann, 2014, p. 525).

Las propiedades fisicoquímicas del mercurio en el medio ambiente presentadas en la investigación de Kurniati (2014, p. 8) se presentan en el cuadro 2.1, tanto para mercurio elemental, mercurio inorgánico y mercurio orgánico.

CUADRO 2.1
PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL MERCURIO EN EL
MEDIO AMBIENTE

Propiedad	Elemental	Inorgánico				Orgánico
	Hg ⁰	HgCl ₂	HgO	HgS	Hg ₂ Cl ₂	CH ₃ HgCl
Nombre Químico	Mercurio	Cloruro de Mercurio (II)	Óxido de Mercurio (II)	Sulfuro de Mercurio (II)	Cloruro de Mercurio (I)	Cloruro de Metilmercurio
Estructura Química	Hg	Hg ⁺⁺ Cl ⁻ Cl ⁻	Hg=O	Hg=S	Cl-Hg-Hg-Cl	H ₃ C-Hg ⁺ Cl ⁻
Peso Molecular	200.59	271.52	216.59	232.68	472.09	251.1
Punto de Fusión °C	-38.8	277	500 (descomposición)	584 (sublimación)	400-500 (sublimación)	170
Solubilidad en agua (g/l)	49.6 x 10 ⁻⁶ (20 °C)	66 (20 °C)	0.053 (25 °C)	2 x 10 ⁻²⁴ (25 °C)	2 x 10 ⁻⁵ (25 °C)	<0.1 (21 °C)
Punto de ebullición °C	356.7	303	-	-	384	-
Tensión de vapor	0.18	0.009	9.2 x 10 ⁻¹²	-	-	1.133

Fuente: Kurniati, 2014, p. 5.

2.2.1. La naturaleza del mercurio

Una de las maneras en la que se emite el mercurio es en forma de átomos neutros, libres y gaseosos de Hg⁰. Este mercurio elemental se forma en el proceso de quema por medio de la reducción química del Hg⁺² presente en el combustible, el mercurio se emite sobre todo como gas monoatómico “en lugar de condensarse como líquido” puesto que la temperatura de proceso de

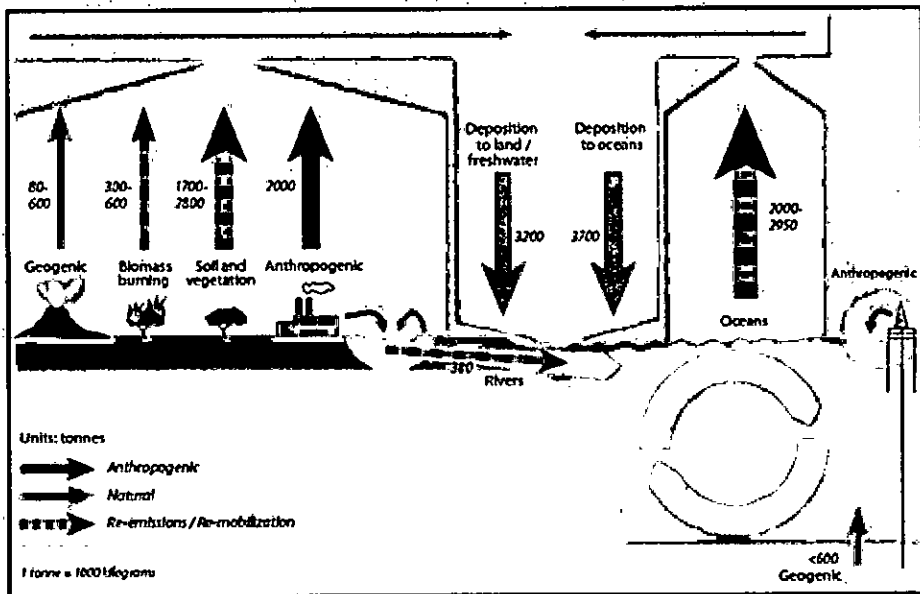
combustión y de los gases de escape es de 357 °C, temperatura que corresponde al punto de ebullición de este elemento. (Baird y Cann, 2014, p. 528).

El mercurio metálico líquido se utiliza para muchos fines, como el cloro y la producción de soda cáustica, la extracción de oro, el termómetro, los barómetros, las baterías, los interruptores eléctricos y las amalgamas dentales. (Kurniati, 2014, p. 7)

La emisión mundial de mercurio estimado según Kurniati en el 2014 oscila entre 5500 y 8900 toneladas por año de mercurio, que se aporta a partir de fuentes naturales (10%), antropogénicas (30%) y de reemisión y removilización (60%). Las actividades antropogénicas emiten 1960 toneladas de mercurio a la atmósfera, principalmente a partir de la quema de carbón para energía (85%), minería, fundición y producción (10%), producción de cemento (9%), minería de oro artesanal y de pequeña escala (37%). Lo ilustrado en la figura 2.1 evidencia lo anteriormente explicado sobre las emisiones de mercurio. Los contribuyentes menores como la quema de petróleo y gas natural, la producción primaria de metales ferrosos, la producción de oro a gran escala, la extracción de mercurio, la refinación de petróleo, los sitios contaminados, la industria cloro alcalina, los desechos de productos de consumo y la cremación también son importantes. Las otras actividades humanas también responsables de la concentración de Hg en el ambiente incluyen actividades de minería y fundición, procesos de

producción industrial, incineración de residuos, aplicación de fungicidas y esparcimiento de lodos y agua. (Kurniati, 2014, p. 7 - 8)

FIGURA 2.1
CICLO DEL MERCURIO EN EL MEDIO AMBIENTE



Fuente: Kurniati, 2014, p. 8.

El mercurio elemental que hay en el aire se encuentra en estado gaseoso y pueden viajar grandes distancias antes de ser oxidado y disuelto en la lluvia, para depositarse después en el suelo o en las masas de agua. La concentración de Hg^0 en el aire es tan pequeña (2 ng m^{-3}), que no afecta directamente a la salud humana. Sin embargo, una vez depositado el mercurio entra en el ambiente acuático y es transformado por algunos microorganismos en metilmercurio, muy tóxico y biodisponible. (Baird y Cann, 2014, p. 526).

El ion mercurio, Hg^{2+} , forma moléculas covalentes cuando se combina con aniones que son capaces de formar enlaces covalentes; en lugar de constituir un sólido iónico. (Baird y Cann, 2014, p. 531).

sedimentación, flotación, filtración, en casos extremos, por centrifugación siendo este último el más caro. (Delgado Huallpa, 2013, p. 19).

b. Osmosis inversa: Es un proceso basado en membrana que es muy eficaz para la eliminación de sustancias iónicas en solución. Sin embargo, las membranas son relativamente caras tanto para adquirirlas como para su operación. (Delgado Huallpa, 2013, p. 19).

c. Intercambio iónico: Es un proceso por medio del cual un sólido insoluble remueve iones de cargas positivas o negativas de una solución y transfiere otros iones de carga similar a la solución en una cantidad equivalente. El intercambio iónico es uno de los métodos considerado como exitoso y conveniente para la remoción de metales pesados presentes en aguas residuales. (Delgado Huallpa, 2013, p. 19).

d. Electrodiálisis. Es un proceso de separación en el que se combina el efecto osmótico y el electrolítico para separar especies iónicas de una solución acuosa. Este método aprovecha la propiedad que tienen los iones en solución de migrar, al aplicarles un potencial eléctrico, los iones positivos se desplazan hacia el electrodo negativo (cátodo) y los iones negativos se desplazan hacia el electrodo positivo (ánodo) y el agua purificada se conduce al recipiente de almacenamiento. (Tejada et al., 2012, p. 13).

e. Ultrafiltración. Es una operación de separación que comparte características de una filtración normal y de ósmosis inversa. Consiste en la remoción de partículas coloidales y dispersas de un líquido que consiste en

hacer pasar el mismo a través de una membrana aplicando alta presión. (Tejada et al., 2012, p. 13).

f. Biosorción o bioadsorción. Según Plaza Cazón (2012, p. 9), define la biosorción como un proceso de concentración de sorbato y el prefijo “bio” hace referencia a que el sorbente es de origen biológico, por lo tanto, la superficie de adsorción tiene una composición química-biológica determinada que dependerá del material biológico empleado.

Asimismo, Trelles Bautista (2012, p. 23-24) en su investigación define biosorción como un proceso pasivo de captura de especies, compuestos o partículas metálicas o metaloides de una solución acuosa por adsorbentes de material biológico, denominados biomasa. En este proceso las especies metálicas son secuestradas o retenidas en una superficie, incluso cuando las biomasa están muertas. Grandes cantidades de metales pueden ser acumuladas por una variedad de procesos, dependiente o independientemente del metabolismo. Tanto la biomasa viva como muerta, así como productos celulares como polisacáridos, pueden ser usados para la remoción de metales en medio acuoso.

2.4. Bioadsorbentes

Se ha comprobado que la capacidad para la eliminación de contaminantes de los biomateriales se relaciona con la gran variedad de grupos funcionales presentes en su estructura. La composición de estos grupos no varía significativamente entre especies diferentes de la misma familia. Entre los materiales más utilizados en procesos de adsorción se encuentran las algas,

lignina, materiales con taninos, quitosano y quitina, xantato, zeolitas, musgo, madera, hojas de árbol, hongos. (Carro de diego, 2012, p. 46-47).

Estos biomateriales poseen estructuras específicas y capacidades de adsorción de metal iónico que los hacen materiales adecuados para tal fin, tales como fosfatos de ácidos nucleicos; amina, amida y grupos carboxílicos a partir de proteínas; y grupos hidroxilo, carbonilo y sulfato presentes en polisacáridos. Sin embargo, es posible que, durante el proceso de adsorción, algunos metales no puedan acceder a los grupos químicos presentes en la biomasa debido a los efectos estéricos, reduciendo de esta forma la capacidad de adsorción de estos biomateriales (Tejada, C et al., 2015; p. 114)

A continuación, se presenta la clasificación taxonómica y una breve descripción de los materiales adsorbentes utilizados:

2.4.1. Algas Rojas (Chondracanthus Chamissoi)

Según lo publicado en la página de IMARPE (http://www.imarpe.pe/imarpe/pag_macroalgas_detalle.php?id_especie=000100), y en el análisis taxonómico presentado en el anexo 10.15, define:

Clase: Florideophyceae

Orden: Gigartinales

Familia: Gigartinaceae

Género: Chondracanthus

Especie: Chondracanthus Chamissoi

Nombre Común: Yuyo

Chondracanthus Chamissoi, llamada también yuyo, mococho o chicoria de mar es una macroalga roja de la familia de las gigartinaceas que habita en las costas frías de Chile y Perú, Su distribución natural va desde las costas de Paita, Perú, hasta las costas de Ancud, en Chile. Habita la zona intermareal baja y submareal llegando hasta 15 m. de profundidad en bahías protegidas del oleaje. (<http://acuisurperu.com/pf/chondracanthus-chamissoi/>)

a. Carrageno o carragenina, estructura y composición química

Las carrageninas son polisacáridos de alto peso molecular con contenido de éster sulfatos de 15 % a 40% formados por unidades alternadas de D-galactosa y 3,6-anhidro-galactosa unidas por ligaduras α -1,3 y β -1,4-glucosídicas; la posición y el número de grupos éster sulfato, así como el contenido de anhidro-galactosa determinan las diferencias entre los tipos de carragenina. (Hernández et al., 2016, p. 2)

De acuerdo con Mancilla Martínez (2012, p. 9), las carrageninas son un grupo de polisacáridos naturales que están presentes en la estructura de ciertas variedades de algas rojas Rhodophyceae (Rodófitas). Estos polisacáridos tienen la particularidad de formar coloides espesos o geles en medios acuosos a muy bajas concentraciones. Debido a estas excepcionales propiedades funcionales son ampliamente utilizados como ingredientes (aditivos) en diversas aplicaciones. Las carrageninas tienen características estructurales comunes, las unidades repetidas de azúcar se basa en galactosa, específicamente D-Galactosa y 3,6 Anhidro-D-Galactosa, glicosidicamente enlazadas a lo largo de posiciones alternas D 1,3 y E 1,4. Este enlace da a las

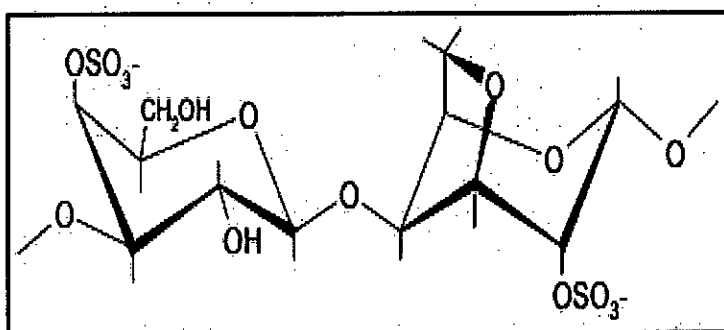
carrageninas un efecto helicoidal, ver figura 2.3, el cual permite que dos moléculas de idéntica carragenina formen una doble hélice tipo “ADN”.

Mancilla Martínez (2012, p. 10) destaca algunas particularidades del carrageno:

- La presencia de diferentes grados de sulfatación (sustitución parcial).
- Son moléculas grandes y complejas con gran posibilidad de variación estructural.
- Carácter fuertemente aniónico, son capaces de formar complejos no solo con materiales catiónicos, sino también con materiales anfotéricos.
- Tiene la posibilidad de ser solubles en agua e insolubles en solventes orgánicos (alcohol), o sea, es de carácter hidrofílica.

FIGURA 2.3.

CARRAGENO O CARRAGENINA



Fuente: (Mancilla Martínez, 2012, p. 11)

2.4.2. Cangrejo Violáceo

Según lo publicado en la página de IMARPE (http://www.imarpe.gob.pe/huacho/Paginas/especies_inv_cangrejo.html):

Nombre Científico: *Platyxanthus orbignyi*

Nombre Común: Cangrejo violáceo, Popeye

Nombre en inglés: Purple Stone Crab

En la presente tesis se trabajó en su mayoría con cangrejo violáceo la cual se encuentra es abundante en el litoral peruano principalmente en Pacasmayo, Huanchaco, Chimbote, Barranca, Huacho, Callao y Pisco. (http://www.imarpe.gob.pe/huacho/Paginas/especies_inv_cangrejo.html)

a. Quitina

La quitina es un polisacárido natural de gran importancia, es el segundo polímero natural más abundante sólo después de la celulosa. En la actualidad la principal fuente de obtención de esta sustancia son los crustáceos (cangrejo, camarón, langosta, etc.). (Torres Hernández y Altamirano Torres, 2015, p. 39).

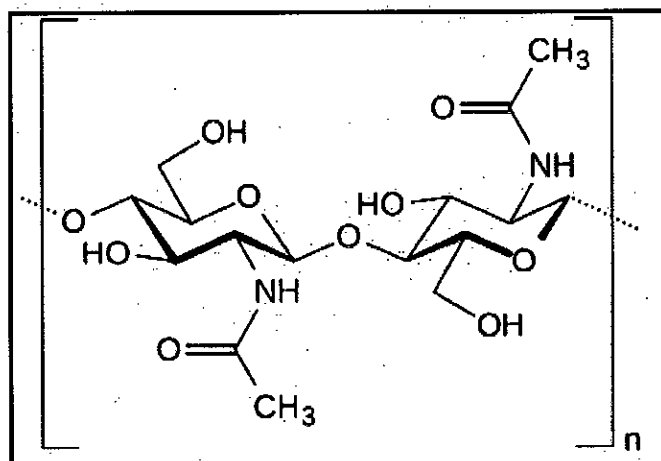
Asimismo, Polo Galindo (2016, p. 8) refiere en su investigación que la quitina es un polímero natural formado por unidades moleculares de N-acetil-Dglucosamina.

La quitina, conocida como poli [- β -(1,4)-N-acetil-D-glucosamina], figura 2.4, al igual que la celulosa, es un polisacárido lineal. Se produce en la naturaleza como una red cristalina de microfibrillas, presentando tres formas distintas: α -quitina, β -quitina y γ -quitina. La α -quitina es la forma más estable de las tres, y está dispuesta en hebras antiparalelas. Además, es la estructura resistente que presentan los caparzones de los crustáceos y los exoesqueletos

de los insectos, así como la pared celular de hongos y levaduras. La β -quitina es menos estable y está dispuesta en cadenas paralelas, y la podemos encontrar en las fibras extracelulares de las diatomeas, así como en el esqueleto del calamar y ciertos anélidos. La γ -quitina es una forma mixta entre la α -quitina y la β -quitina, siendo la forma menos común y la podemos encontrar formando parte de los capullos de algunas especies de escarabajos. La quitina es un compuesto nitrogenado, que en su estado puro es blanco o amarillento, inodoro e insípido, presentando una excelente biocompatibilidad y biodegradabilidad. Es altamente hidrófoba, de ahí su insolubilidad en agua, e incluso en la mayoría de disolventes orgánicos. Esta insolubilidad se piensa que es debida a las fuerzas intermoleculares producidas por puentes de hidrogeno, que hacen que la quitina sea un material tan rígido. (Polo Galindo, 2016, p. 9-10)

FIGURA 2.4.

QUITINA



Fuente: (Polo Galindo, 2016, p. 10)

2.5. Mecanismos de biosorción.

Según Albarracín Herrera (2014, p. 46) Los principales mecanismos que explican la retención o secuestro del metal en las diferentes partes del biosorbente son:

a. **Complejación:** El metal se une a los centros activos de la pared celular mediante enlaces químicos formando determinados complejos. (Albarracín Herrera, 2014, p. 46)

b. **Adsorción física:** Cuando las fuerzas de unión entre la superficie del sorbente y el metal son debido a las fuerzas de Van del Waals como las interacciones “tipo dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido o fuerzas de dispersión, se usa el término de adsorción física o fisisorción”¹, en este tipo de adsorción, la molécula adsorbida no está fija en un lugar específico de la superficie, sino está libre de trasladarse en la interface. (Garcés Jaraba y Coavas Romero, 2012, p. 27)

c. **Intercambio iónico:** Propio de los iones metálicos divalentes que se intercambian con iones de polisacáridos presentes en la biomasa. (Albarracín Herrera, 2014, p. 46). Los iones fuertes, tales como Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , pueden formar uniones estables con F^- y con ligandos que contienen oxígeno como OH^- , CO_3^{2-} , RCOO^- y C=O . Por el contrario, los iones débiles, por ejemplo, metales tales como, Hg^{2+} y Pb^{2+} pueden formar uniones fuertes con grupos

¹ Cita obtenida de la tesis de Garcés Jaraba y Coavas Romero (2012), sin embargo, el programa URKUND deriva la dirección de página siguiente: www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/08_MS_Avendano_J.pdf, por los autores mencionados utilizaron esta información

que contienen átomos de nitrógeno y azufre como CN-, R-S-, -SH-, NH₂. (Plaza Cazón, 2012, p. 13)

d. **Precipitación y quimisorción:** Son otros mecanismos de sorción menos frecuentes. En la quimisorción la unión entre sorbente y metal se produce por enlaces químicos mediante el intercambio de electrones. Por otro lado, en la precipitación el mecanismo está asociado a la formación de un complejo en la pared celular que posteriormente es hidrolizado. (Albarracín Herrera, 2014, p. 46 - 47)

Los mecanismos de biosorción dependen en cada caso del metal y del material sorbente. Cuando los biosorbentes son de origen orgánico, la extracción de metales se atribuye a los grupos amino y fosfatos en los ácidos nucleicos; grupos amino, amido y carboxílicos en las proteínas; grupos hidroxil, carboxil, y sulfatos de polisacáridos en algas marinas; polisacáridos estructurales en hongos y grupos acetamino en la quitina. (Albarracín Herrera, 2014, p. 47)

2.6. Propiedades que afectan la bioadsorción

2.6.1. Propiedades del adsorbato

Para iones metálicos, se tiene en cuenta la naturaleza de los mismos de acuerdo con la escala de dureza. Los iones duros (como Cr³⁺ o Al³⁺) tienen preferencia por ligandos o grupos funcionales que contienen oxígeno (OH⁻, C=O, R-COO⁻...) y darán lugar a interacciones de tipo electrostático, mientras que los metales blandos (como Ag⁺ o Hg²⁺) se asocian

principalmente con grupos que contienen nitrógeno o sulfuro a través de interacciones iónicas o de coordinación. El tamaño de la molécula puede afectar a la capacidad de enlace en los sitios de adsorción, la difusión intrapartícula, así como a la velocidad del proceso global. Asimismo, la concentración del adsorbato es fundamental a la hora de diseñar un proceso de adsorción. (Carro de Diego, 2012, p. 32).

2.6.2. Influencia del pH

El pH es uno de los factores clave en el proceso de adsorción. El estado de los sitios activos de la biomasa varía con el pH del medio, haciéndolos más o menos disponibles para el enlace con los compuestos en disolución, valores de pH extremos pueden dañar la estructura del material y es fundamental la especiación y solubilidad del metal en disolución que son factores que dependen directamente del pH. (Carro de Diego, 2012, p. 32)

Un cambio en el pH de la disolución cambia el estado de estos grupos funcionales como el hidroxilo, carboxilo, sulfhidrilo, etc. y modifica la interacción con los contaminantes. Así, a pH bajos la superficie del material puede cargarse positivamente inhibiendo la aproximación de los cationes metálicos u otros contaminantes cargados positivamente; por el contrario, valores de pH muy altos suelen dar problemas de precipitación del metal. Por lo tanto, de forma general, pH entre 4-7 suelen ser los óptimos para llevar a cabo el proceso de adsorción, especialmente con cationes metálicos, en ese intervalo la desprotonación de los grupos funcionales favorece la atracción de

las especies con carga positiva; mientras que la adsorción de aniones suele ser más favorable a pH bajos. (Carro de Diego, 2012, p. 33)

2.6.3. Efecto de la fuerza iónica

Es uno de los factores más importantes en el proceso de adsorción. Generalmente la eliminación del metal aumenta al disminuir la fuerza iónica, debido a la competición por los sitios de enlace entre los iones metálicos e iones de las sales presentes en el medio que regulan la fuerza iónica. En otros casos, la presencia de sales da lugar a la formación de complejos con el metal en disolución que modifican su especiación y, por tanto, su capacidad de enlazarse a los grupos funcionales presentes en la biomasa. (Carro de Diego, 2012, p. 33).

El cuadro 2.2 muestra los tipos de ligandos que pueden encontrarse en los sistemas biológicos y que metales muestran mayor afinidad con estos. (Plaza Cazón, 2012, p. 13)

CUADRO 2.2

LIGANDOS PRESENTES EN LOS SISTEMAS BIOLÓGICOS

Tipo de Ligandos	Ligandos	Grupos de metales
I: ligando que prefiere al grupo A	F ⁻ , O ₂ ⁻ , OH ⁻ , H ₂ O, CO ₃ ²⁺ , SO ₄ ⁻ , RO ₂ SO ₃ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HPO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , ROH, RCOO ⁻ , C=O, ROR	Clase A: Li, Be, Na, Mg, K, Ca, Sc, Rb, Sr, Y, La, Fr, Ra, Ac, Al, Lantánidos, Actinidos
II: otros ligandos importantes	Cl ⁻ , Br ⁻ , N ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , NH ₃ , N ₂ , RNH ₂ , R ₂ NH, =N-, -CO-N-, R, O ₂ , O ₂ ⁻ , O ₂ ²⁻	Iones intermedios: Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Cd, In, Sn, Sb, As
III: ligandos que prefieren al grupo B	H ⁻ , I ⁻ , R ⁻ , CN ⁻ , CO, S ²⁻ , RS ⁻ , R ₂ S, R ₃ As.	Clase B: Rh, Pd, Ag, Lr, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi

Fuente: Plaza Cazón, 2012, p. 13.

2.6.4. Tiempo de contacto

El tiempo necesario para que se complete el proceso de adsorción es determinante para desarrollar los demás estudios y optimizar el proceso, además del interés que tiene en sí mismo el conocimiento de la cinética del proceso de eliminación. El tiempo de reacción también puede depender de otras condiciones experimentales, como la concentración del contaminante o la dosis de adsorbente. (Carro de Diego, 2012, p. 36)

2.6.5. Características del adsorbente

Uno de los factores clave en los procesos de adsorción son las características físicas y químicas del propio adsorbente. Por un lado, el tipo y cantidad de grupos funcionales que presenta en su estructura, la disponibilidad de los mismos, el estado químico en el que se encuentran y la afinidad entre el sitio y el metal. (Carro de Diego, 2012, p. 36)

El pretratamiento del material es clave para su posterior utilización, pudiendo afectar a las capacidades de enlace. En algunos casos se trata de un pretratamiento sencillo (lavado, secado y triturado); pero en otros casos se aplican pequeñas modificaciones químicas de la biomasa con el fin de mejorar su capacidad de eliminación del compuesto. Tanto algunas modificaciones químicas, como la inmovilización de la biomasa, se llevan a cabo para mejorar las capacidades mecánicas del material, especialmente en procesos continuos y si es posible, aumentar su eficacia como adsorbente. (Carro de Diego, 2012, p. 36 - 37)

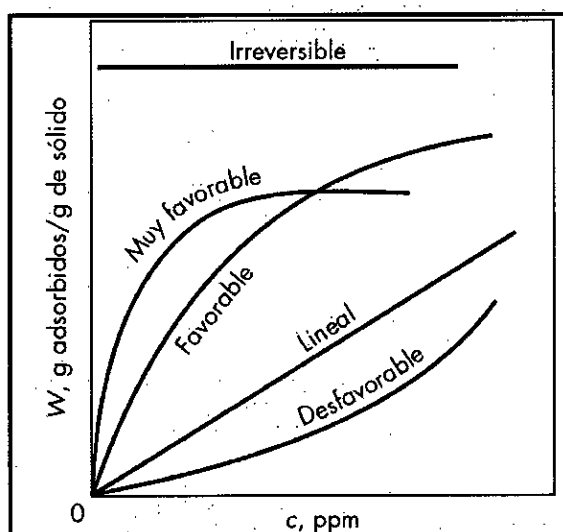
2.7. Isotermas de adsorción

La isoterma de adsorción es la relación de equilibrio entre la concentración de la fase fluida y la concentración de las partículas de adsorbente a una temperatura determinada. Para líquidos, la concentración se expresa por lo general en unidades de masa, tales como mg/L (ppm) o $\mu\text{g/L}$ (ppb). La concentración de adsorbato sobre el sólido viene dada como masa adsorbida por unidad de masa de adsorbente original. (McCabe et al., 2007, p. 880)

En la figura N° 2.5 se presentan algunas formas típicas de isotermas como gráficas aritméticas. La isoterma lineal pasa por el origen de coordenadas y la cantidad adsorbida es proporcional a la concentración en el fluido. Las isotermas que son convexas hacia arriba se denominan favorables, debido a que puede obtenerse una carga relativamente elevada del sólido para una baja concentración en el fluido. (McCabe et al., 2007, 880)

FIGURA N° 2.5

ISOTERMAS DE ADSORCIÓN



Fuente: McCabe et al., 2007, p. 880.

2.7.1. Isoterma de Langmuir

La isoterma de adsorción de Langmuir describe cuantitativamente el depósito de una gran capa de moléculas sobre una superficie adsorbente.² (Garcés Jaraba y Coavas Romero, 2012, p. 27)

Este modelo no permite explicar el mecanismo de adsorción, pero da información de las capacidades de eliminación del material estudiado, lo que facilita su comparación, y describe con bastante precisión los datos experimentales. (Carro de Diego, 2012, p. 66)

Según McCabe et al. (2007, p. 880), la isoterma de Langmuir está dada por la ecuación 2.2.

$$W = W_{MAX} \times \left[\frac{K \times c}{(1 + K \times c)} \right] \quad \dots \text{Ec. 2.2}$$

Donde **W** es la carga del adsorbato, **c** es la concentración en el fluido y **K** es la constante de adsorción. La isoterma es del tipo favorable: cuando **K** es mayor y **Kc** » 1, la isoterma es altamente favorable; y cuando **Kc** < 1, la isoterma es prácticamente lineal. (McCabe et al., 2007, p. 880)

Según Albarracín Herrera (2014, p. 49 - 50), presenta la ecuación 2.3.

$$q_e = \frac{b * q_{max} * C_e}{1 + b * C_e} \quad \dots \text{Ec. 2.3}$$

q_e = Cantidad de ión metálico retenido por el biosorbente

² Cita obtenida de Garcés Jaraba y Coavas Romero (2012), sin embargo el programa URKUND deriva la dirección de página: https://es.wikipedia.org/wiki/Isoterma_de_Freundlich. Por lo que los autores se basaron en esta información.

C_e = Concentración de equilibrio de ión metálico en disolución

q_{max} = Capacidad máxima adsorbida de soluto por unidad de peso

b = Constante de langmuir

Siendo q_{max} la capacidad máxima adsorbida de soluto por unidad de peso de adsorbente ($mmol\ metal \cdot g^{-1}\ biosorbente$), q_e la cantidad de metal retenida por parte del biosorbente ($mmol\ metal \cdot g^{-1}\ biosorbente$), C_e ($mmol \cdot dm^{-3}$) la concentración de equilibrio del metal en disolución y b la constante de Langmuir relacionada con la energía de adsorción que refleja cuantitativamente la afinidad entre sorbente y sorbato. Cuanto más alto es el valor de b , más afinidad y más fortaleza de unión existe entre sorbente y sorbato. (Albarracín Herrera, 2014, p. 50)

Asimismo, Albarracín Herrera (2014, p. 50), denota la ecuación 2.4, para encontrar la cantidad de metal retenida por parte del biosorbente:

$$q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{w} \quad \dots \text{ Ec. 2.4}$$

V = Volumen de la disolución (dm^3)

C_i = Concentración inicial

C_e = concentración en equilibrio $mmol/ dm^3$

w = peso del sorbente (g)

Además, para determinar los valores de q_{max} y b para cada pareja sorbato y sorbente se linealiza la ecuación 2.3, para finalmente obtener la ecuación 2.5:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max} * b} + \frac{C_e}{q_{max}} \quad \dots \text{ Ec. (2.5)}$$

2.7.2. Isoterma de Freundlich

El modelo de Freundlich se basa en una ecuación empírica. Se utiliza para sólidos con una superficie heterogénea o sitios de adsorción con diferentes afinidades. (Carro de Diego, 2012, p. 68).

Se caracteriza por la distribución de la energía de los sitios de adsorción, además no supone formación de una monocapa. (Garzón Santamaría y González López, 2012, p. 43)

Según Albarracín Herrera (2014, p. 51) la expresión de Freundlich es un caso especial para energías superficiales heterogéneas donde el término b de la ecuación de Lagmuir de la Ecuación 2.3 varía en función de la superficie cubierta a causa de variaciones del calor de adsorción. Por lo tanto, en estos casos, se considera que la superficie de adsorción es heterogénea y que las interacciones entre sorbato y sorbente no son siempre iguales.

Para isotermas altamente favorable se tiene la ecuación empírica de Freundlich, ecuación 2.6. (McCabe et al., 2007, p. 880)

$$W = b \times c^m \quad \dots \text{ Ec. (2.6)}$$

En la ecuación 2.6, b y m son constantes, $m < 1$ conduce generalmente a un mejor ajuste, en especial para la adsorción a partir de líquidos. (McCabe et al., 2007, p. 880)

Según la tesis doctoral de Plaza Cazón (2012, p. 68) en su investigación encontró la siguiente ecuación 2.7 para la isoterma de Freundlich:

$$q = K_f C_{eq}^{1/n} \quad \dots \text{Ec. (2.7)}$$

Dónde: q = Cantidad de metal adsorbido por unidad de masa del adsorbente (capacidad de adsorción); C_{eq} = concentración del soluto en la solución en el equilibrio (mmol.g^{-1}); K_f = es una constante de biosorción de equilibrio que representa la capacidad de adsorción ($\text{mmol.g}^{-1})(\text{L.mmol}^{-1})$; n = es un parámetro empírico relacionado con la afinidad entre el sorbato y el adsorbente. Los parámetros de esta ecuación pueden obtenerse por medio de la regresión lineal, la ecuación 2.8 es la linealización de la ecuación 2.7. (Plaza Cazón, 2012, p. 68)

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \times \log C_{eq} \quad \dots \text{Ec(2.8)}$$

Generalmente una adsorción favorable presenta unos valores de n entre 1 y 10. Valores más altos de este parámetro implican interacciones más fuertes entre el adsorbente y el contaminante, mientras que un valor de $1/n$ igual a 1 indica una adsorción lineal llevando a energías de adsorción equivalentes para todos los sitios. (Carro de Diego, 2012, p. 68)

2.8. Modelos Cinéticos

La cinética de adsorción describe la velocidad a la que se captura el adsorbato. Su tiempo de residencia dentro de la interfase de solución sólida depende de esta velocidad, lo que permite la predicción de la tasa de eliminación de metal. La eliminación de metales iónicos de soluciones de agua por bioadsorción generalmente depende de los mecanismos químicos que involucran la

interacción de metales iónicos con grupos activos en el bioadsorbente.

(Tejada, C et al., 2015, p. 114-115)

Según Garzón Santamaría y González López (2012, p. 44), el estudio cinético del proceso de adsorción, permite determinar la velocidad a la que los contaminantes son retirados del medio acuoso. En este sentido, han sido propuestos numerosos modelos cinéticos capaces de describir el mecanismo por el que transcurre el proceso de adsorción. A continuación, se nombran dos de ellas en el cuadro 2.3, estos modelos fueron utilizados en la presente tesis para determinar la cinética de adsorción del proceso.

CUADRO 2.3

MODELOS CINÉTICOS DE ADSORCION

Modelo cinético	Ecuación	Parámetros
Pseudo - primer orden	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$	q_t = Capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g) q_e = Capacidad de adsorción en el tiempo (mg/g) k_1 = Constante Pseudo - primer orden (min ⁻¹) t = time (min)
Pseudo - segundo orden	$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{k_2 \times q_e^2}\right) + \left(\frac{t}{q_e}\right)}$	k_2 , Constante Pseudo - segundo orden (g/mg.min)

Fuente: Tejada, C et al., 2015, p. 115.

2.9. Espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente.

Según Thomas (2013, p. 1) la espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) es, sin duda, la técnica de oligoelementos de rápido crecimiento disponible en la actualidad. ICP-MS tiene claras ventajas en sus características detección multielemental, velocidad de análisis, límites de detección y capacidad isotópica.

El ICP-MS combina dos propiedades analíticas que lo convierten en un potente detector en el campo del análisis de trazas. La primera es la obtención de una matriz libre de interferencias debido a la alta eficiencia de ionización del plasma de argón y, por otra parte, presenta una alta relación señal-ruido, característico en las técnicas de espectrometría de masas. (Rosero Valles, 2017, p. 22-23)

a. Principios de operación del equipo ICPMS (Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo)

La muestra, que generalmente debe estar en forma líquida, se bombea a 1 ml / min, con una bomba peristáltica hacia el nebulizador, donde se convierte en un aerosol fino con gas argón. El aerosol fino emerge del tubo de salida de la cámara de pulverización y se transporta al plasma a través de un inyector de muestra. El plasma se forma por la interacción de un campo magnético en un flujo tangencial de gas (argón), aproximadamente 15 L / min que fluye a través de la antorcha. Esto tiene el efecto de ionizar el gas,

y cuando se siembra con una fuente de electrones, forma una descarga de plasma a muy alta temperatura (10,000 K). (Thomas, 2013, p. 1-3)

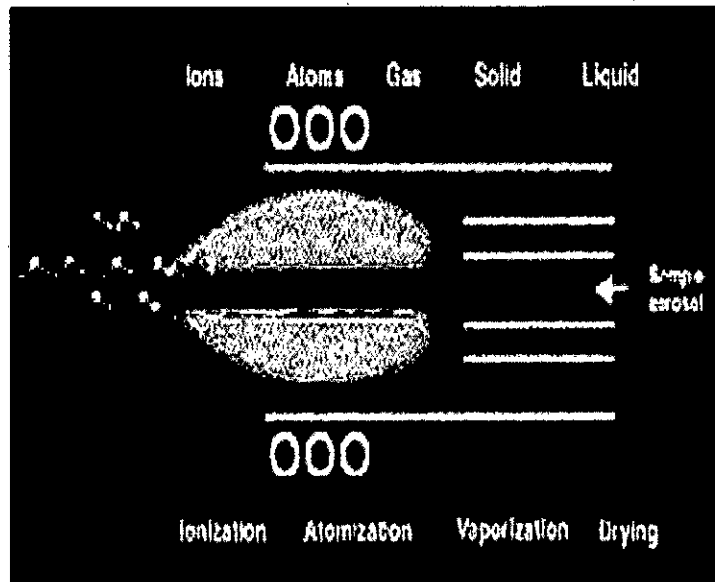
Luego los iones extraídos de la región de la interfaz, se dirigen a la cámara de vacío principal mediante una serie de lentes electrostáticas. Su función es enfocar electrostáticamente el haz de iones hacia el dispositivo de separación de masa, mientras impide que los fotones, partículas y especies neutrales lleguen al detector. Sigue el recorrido hacia el espectrómetro de masas, para finalmente llegar al detector de masas. (Thomas, 2013, p.3-4)

b. Generación de iones en el plasma.

La muestra, normalmente en forma líquida, se bombea al sistema de introducción de muestras. Emerge como un aerosol y finalmente encuentra su camino, a través de un inyector de muestra en la base del plasma. A medida que viaja a través de las diferentes zonas de calentamiento de la antorcha de plasma, se seca, vaporiza, atomiza e ioniza. Durante este tiempo, la muestra se transforma de un aerosol líquido a partículas sólidas, luego en un gas. Cuando finalmente llega a la zona analítica del plasma, a aproximadamente 6000-7000 K, existe como átomos e iones excitados, que representan la composición elemental de la muestra. La excitación del electrón externo de un átomo de estado fundamental, para producir fotones de luz de longitud de onda específica, es la base fundamental de la emisión atómica. Sin embargo, también hay suficiente energía en el plasma para eliminar un electrón de su orbital para generar un ion. Es la generación, el

transporte y la detección de un número significativo de estos iones cargados positivamente que le dan a ICP-MS su característica capacidad de detección de ultratrazas. El proceso de generación de iones cargados positivamente en el plasma se muestra conceptualmente con mayor detalle en la Figura 2.6 (Thomas, 2013, p. 5)

FIGURA 2.6
GENERACIÓN DE IONES CARGADOS POSITIVAMENTE EN EL PLASMA.

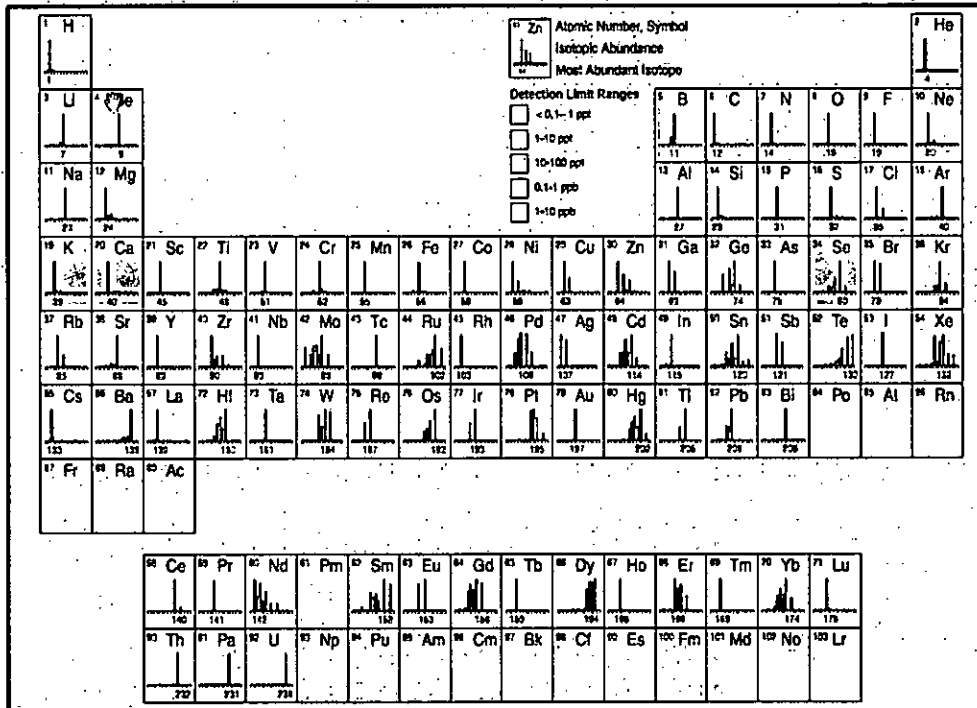


Fuente: Thomas, 2013, p. 6.

A continuación, en la figura 2.7, presentamos una tabla elaborada por Thomas (2004, p. 2) en su libro *Practical Guide to ICP-MS*, en ella presenta límites de detección sugeridos para toda la tabla periódica y la abundancia isotópica, para el caso de mercurio la abundancia isotópica es la masa 202 y el límite de detección sugerida es de 1 – 10 ppt.

FIGURA 2.7

LÍMITES DE DETECCIÓN APROXIMADOS Y ABUNDANCIA ISOTÓPICA.



Fuente: Thomas, 2013, p. 2.

2.10. Definición de términos.

- **Adsorción:** La adsorción es un proceso físico o químico por el cual átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material. En la adsorción componentes de una mezcla sólida o líquida a separar se liga de forma física o química a una superficie sólida³. (Jaramillo y Patiño, 2014, p. 34).

³ La cita fue obtenida de la tesis de Jaramillo y Patiño, sin embargo, el programa URKUND deriva a la dirección: <https://prezi.com/pze2l0kdfjlm/fenomenos-de-sorcion/>, pero los autores citan como fuente a la enciclopedia Salvat, 1984.

• **Bioadsorción:** La biosorción se puede definir como la capacidad de los materiales biológicos para acumular metales pesados a partir de aguas residuales a través del proceso de captación a través del metabolismo o vías fisicoquímicas. (Al -Homaidan et al., 2013, p. 58)

• **Biomasa:** El termino biomasa se ha utilizado tradicionalmente en el campo de la ecología para denominar a la materia orgánica total presente en un ecosistema determinado y también en el área de la microbiología industrial para referirse a la cantidad de microorganismos presentes en un fermentador o producidos en un cultivo microbiano. (San Miguel y Gutiérrez Martin, 2015, p.3)

• **Biorremediación:** Deriva de la palabra bio (vivo) y remediación (curar o fijar), rama de la biotecnología que usa bacterias u otros organismos en procesos de descontaminación. (Carro de Diego, 2012, p. 29)

• **Carragenano semirefinado:** El producto de Carragenano Semi Refinado (SRC) es considerablemente más barato y fácil de producir como un polisacárido natural hidrófilo en alimentos y otros productos (Nurchahya Dewi et al., 2012, p. 25)

• **Cinética de adsorción:** La cinética de adsorción se puede utilizar para describir el mecanismo de control del proceso de adsorción. (Hatairat Sukpreabprom et al., 2014, p. 166)

• **Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICPMS):** Es una poderosa técnica analítica que proporciona información multielemental, isotópica y estructural; de manera rápida, precisa y exacta

para determinar y cuantificar la mayoría de elementos de la tabla periódica en un amplio rango dinámico lineal y con muy bajos límites de detección. (Rosero Valles, 2017, p. 22-23)

• **Intercambio iónico:** Es un proceso en el cual las partículas sólidas contienen cationes o aniones intercambiables se ponen en contacto con una solución electrolítica para cambiar la composición de la solución. (McCabe et al., 2007, p. 905)

• **Isoterma de adsorción:** Es la relación de equilibrio entre el adsorbente y el adsorbato, y determina la capacidad máxima de adsorción. Los modelos de isotermas más comunes utilizados son las isotermas Langmuir y Freundlich. (Hatairat Sukpreabprom et al., 2014, p. 166)

• **Metales pesados:** Se denomina metales pesados a los elementos químicos que poseen un peso atómico comprendido entre 63,55 (Cu) y 200,59 (Hg) y que presentan un peso específico superior a 4 (g/cm) (Rodríguez Espejo, 2014, p. 369)

• **Quitina:** La quitina es un polímero natural formado por unidades moleculares de N-acetil-D glucosamina. Es un polisacárido no tóxico y biodegradable, que se caracteriza por su insolubilidad en disolventes comunes, característica que lo hace muy difícil de procesar. (Polo Galindo, 2016, p. 8).

III. VARIABLES E HIPOTESIS

3.1. Variables de la investigación.

Según su naturaleza las variables son del tipo cuantitativas. En la presente tesis se utilizó las variables según su función en una relación causal, por tanto, se cuenta con una variable dependiente (Y), y tres variables independientes (X, W, Z). (Arias, 2012. p.58-59).

a. Variable dependiente

Y = Modelos matemáticos

b. Variables independientes

X = Datos experimentales

W = Capacidad de adsorción.

Z = Velocidad de adsorción.

3.2. Operacionalización de variables.

CUADRO 3.1

OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES

VARIABLE DEPENDIENTE	INDICADORES	DIMENSIONES	MÉTODO
Y = Modelos matemáticos	Y ₁ = Coeficiente de correlación	• %	Software Minitab / Software Statgraphics
VARIABLE INDEPENDIENTE	INDICADORES	DIMENSIONES	MÉTODO
X=Datos experimentales	X ₁ = pH X ₂ = Tiempo de Contacto X ₃ = Masa de adsorbente	• acidez • min • gr	APHA Method 4500-H+ B: Electrometric method. Diseño factorial completo general /ANOVA/Diseño de Taguchi. Method 200.8, Revision 5.4: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
W = Capacidad de adsorción.	W ₁ = Masa de adsorbato en masa de adsorbente	• mg/g	Software Minitab / Software Statgraphics
Z = Velocidad de adsorción	Z ₁ = Concentración adsorbida en el tiempo	• (mg/g) /min	Software Minitab / Software Statgraphics

3.3. Hipótesis general e hipótesis específicas

3.3.1. Hipótesis principal

Se establecen los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo, mediante los modelos de isoterma y cinética de adsorción.

3.3.2. Hipótesis específicas

a. Hipótesis específica 1:

Se obtienen datos experimentales utilizando variables de pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto para la remoción de Hg (II).

b. Hipótesis específica 2:

Se determinan las isotermas de Langmuir y Freundlich para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.

c. Hipótesis específica 3:

Se obtiene el comportamiento cinético a partir de las ecuaciones de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo.

IV. METODOLOGÍA

4.1. Tipo de investigación.

La presente tesis se enmarca dentro de una investigación aplicada, puesto que depende de sus descubrimientos y aportes teóricos para llevar a cabo la solución del problema con la finalidad de generar bienestar a la sociedad (Valderrama, 2013, p. 164), y experimental porque se apoya en la observación de fenómenos provocados o manipulados en laboratorios o ambientes artificiales (Valderrama, 2013, p. 167), es por ello se realizó corridas experimentales para determinar la remoción de mercurio (II), utilizando como adsorbente quitina y carragenina.

4.2. Diseño de la investigación

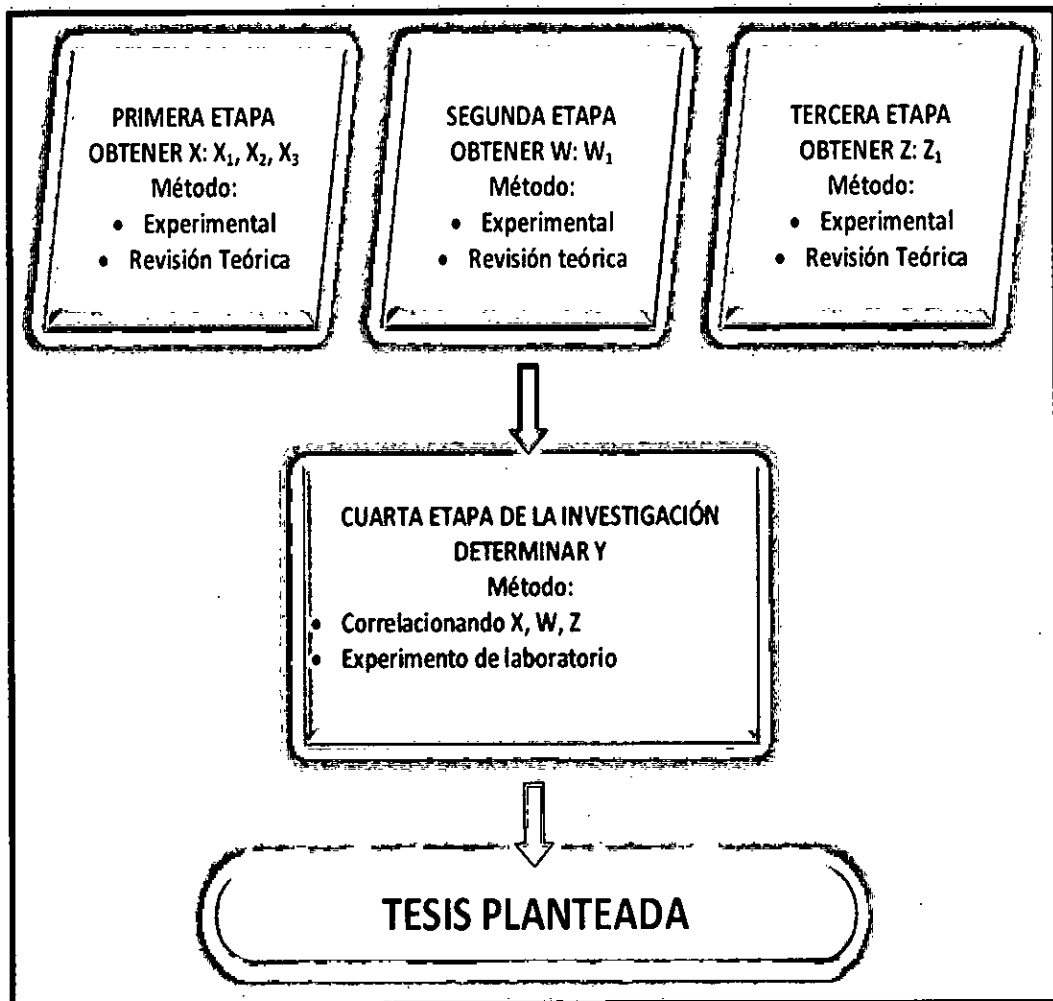
En la presente tesis se planteó cuatro etapas para el diseño de nuestra investigación las cuales la identificamos con tres variables específicas (X, W, Z) y una variable principal (Y), tal como se ilustra en la figura 4.1.

Las corridas fueron programadas utilizando diferentes variables (pH, dosis y tiempo de contacto) para observar la incidencia de remoción de mercurio II y de esta manera encontrar datos experimentales que permitan modelar las ecuaciones 5.1, 5.6, 5.9 y 5.14, planteadas en la tesis.

Se desarrollaron 9 corridas, en cada una se tomó alícuotas cada 10 min por una hora para la obtención de los datos experimentales, la cual se observa en diseño factorial presentado en el anexo 10.2.

FIGURA N° 4.1

DISEÑO DE INVESTIGACIÓN.



4.3. Población y muestra

En la presente investigación no se utilizó el criterio de población y muestra, pero si se utilizó el criterio de muestra experimental. La muestra experimental estuvo conformada por 500 gr de algas marinas adquiridas en el terminal pesquero de Villa María del Triunfo y 1 kg de cangrejos obtenidas de los desechos del terminal pesquero de Villa María del Triunfo, estos fueron los adsorbentes del proceso, finalmente la muestra sintética de Hg (II) de

concentración de 100 ug/L en solución de 100 ml de volumen por cada ensayo, cuya marca es de Inorganic Ventures obtenida de un laboratorio particular, esta solución representó a las aguas contaminadas por mercurio. Con estas muestras se realizaron los ensayos para la obtención de los datos experimentales.

4.4. Técnicas e Instrumentos de recolección de datos

Por la naturaleza de la presente tesis, se utilizó la investigación experimental dado que fue desarrollado en el laboratorio, donde se obtuvieron los datos experimentales del proceso con los parámetros de remoción de mercurio (II): dosis de absorbente, pH y tiempo de contacto.

4.4.1. Lugar de ejecución

Las pruebas de lavado y secado se realizaron en el laboratorio de Alimentos de la Facultad de Ingeniería Química, mientras que las pruebas de remoción de Hg (II) se realizaron en un laboratorio particular ubicado en el distrito de San Juan de Miraflores y el análisis a posteriori de las muestras con el espectrómetro de masas se realizaron en un laboratorio externo de una empresa privada ubicado en el Callao.

4.4.2. Técnica de Recolección de Datos

Nuestra técnica de recolección de datos se dividió en tres etapas, en la primera etapa se modificó los adsorbentes tanto física y químicamente, tal como se evidencia en el diagrama de bloques del procedimiento experimental

visualizado en el anexo 10.3, se determinó el tamaño de la muestra, y se utilizó el muestreo aleatorio, en la segunda etapa se realizó el proceso de adsorción y en la tercera etapa se realizó el análisis de las muestras obtenidas del proceso. (Ver imágenes del proceso en anexo 10.4)

❖ **Primera etapa: Preparación de Adsorbentes**

A. Preparación de Muestras Biológicas: Las muestras fueron lavadas con abundante agua potable para eliminar residuos sólidos, orgánicos y la salinidad, luego dejar las algas marinas y los cangrejos limpios a la intemperie, según lo mostrado en la figura 4.2, por 5 horas aproximadamente, por otra parte, los desechos de cangrejos se secaron en una estufa a una temperatura de 40 °C por ocho horas para eliminar el contenido de agua y poder reducir su tamaño utilizando un molino.

FIGURA 4.2

SECADO DE ALGAS MARINAS Y CANGREJOS



Nota: Tomado en el Laboratorio de alimentos de la FIQ - UNAC

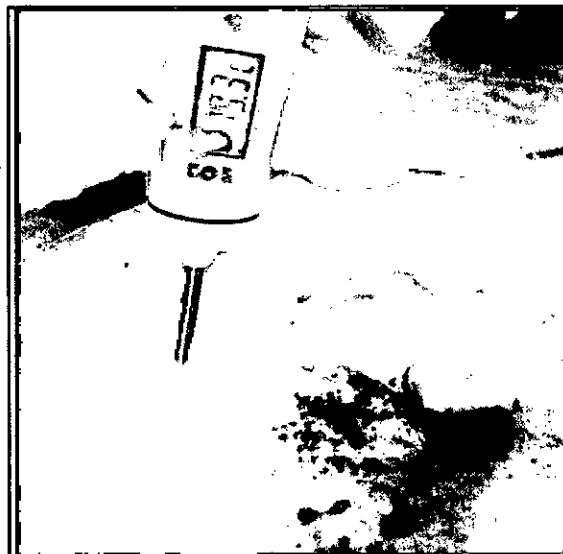
B. Obtención de carragenina semirrefinado

• Tratamiento Alcalino:

Este procedimiento causa la desulfatación en la posición 6 de las unidades de galactosa del carragenano, para crear recurrentes polímeros de galactosa anhidra 3,6 por deshidratación y reorientación. (Nurcahya Dewi et al., 2012, p. 26). Para ello se calentó la materia prima a una temperatura de 80 °C, como se demuestra en la figura 4.3, en una solución de KOH al 6% en proporción sólido: líquido 1:8, bajo agitación constante por 4 horas, luego de ello, se lavó las algas con abundante agua desionizada hasta eliminar la soda, se secó en una estufa a 50 °C por 4 horas, esto para facilitar la reducción del tamaño de partícula, y finalmente pasarlo por un tamiz de malla N° 20, y así obtener lo presentado en la figura 4.4. (Nurcahya Dewi et al., 2015, p. 117).

FIGURA 4.3

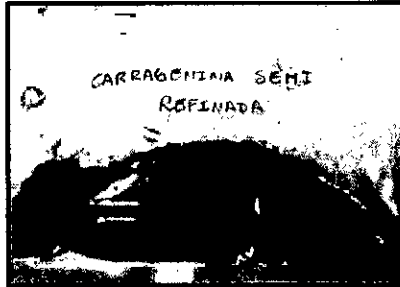
CONTROL DE LA TEMPERATURA CARRAGENINA SEMIREFINADO



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores -Lima

FIGURA 4.4

CARRAGENINA SEMIREFINADO OBTENIDA



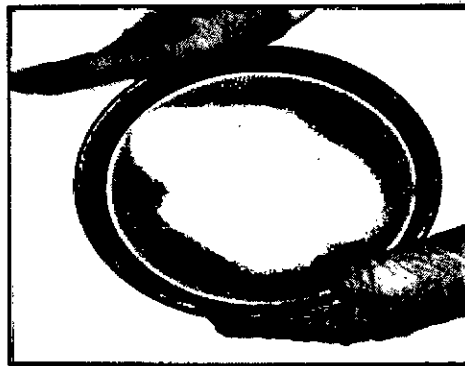
Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores – Lima

C. Obtención de Quitina.

El procedimiento para la obtención de quitina fue realizado según lo planteado por Escobar Sierra et al. (2013, p. 261). Los caparazones secos de los desechos de cangrejos se trituraron con ayuda de un mortero y tamizaron en malla N° 20, tal como se muestra en la figura 4.5.

FIGURA 4.5

TAMIZADO DE CAPARAZONES DE CANGREJO MOLIDO



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores – Lima

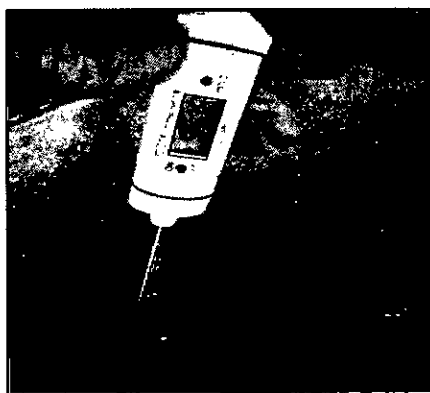
- **Desproteinización:**

El contenido en proteínas que presenta la muestra, deriva principalmente del tejido esquelético del crustáceo, y en menor medida de restos del tejido

muscular (Polo Galindo, 2016, p. 16). Por ende, esta etapa remueve las proteínas existentes en los desechos de cangrejos, para ello se calentó la materia prima a una temperatura de 95 °C según lo mostrado en la figura 4.6, en una solución de NaOH al 3.5% en proporción sólido: líquido 1:10, bajo agitación constante. Posteriormente se filtró y se neutralizó con abundante agua desionizada. (Escobar Sierra et al., 2013, p. 261)

FIGURA 4.6

CONTROL DE LA TEMPERATURA DESPROTEINIZACIÓN



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

- **Desmineralización:**

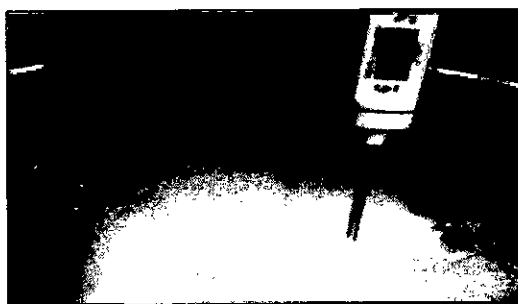
La desmineralización de la muestra consiste en la eliminación de las sales orgánicas presentes en la muestra, principalmente el carbonato de calcio (CaCO_3) (Polo Galindo 2016, p. 17). Para remover los carbonatos de calcio de los caparzones de los desechos de cangrejo se sumergió en una solución de HCl al 2N a temperatura ambiente, bajo la relación sólido: líquido 1:5, por 90 minutos con agitación constante. Posteriormente se filtró y lavó con abundante agua desionizada. (Escobar Sierra et al., 2013, p. 261)

- **Purificación**

Con el fin de obtener una quitina completamente libre de residuo de carbonato de calcio, se realizó una etapa adicional a las existentes denominada etapa de purificación. La materia obtenida se sumergió a una temperatura de 100°C según lo mostrado en la figura 4.7 en solución de NaOH al 3% en proporción solido: liquido 1:5, por una hora, Finalmente lo obtenido se filtró, lavó y secó por 30 min a una temperatura de 80°C, para finalmente obtener la quitina de la figura 4.8. (Escobar Sierra et al., 2013, p. 261)

FIGURA 4.7

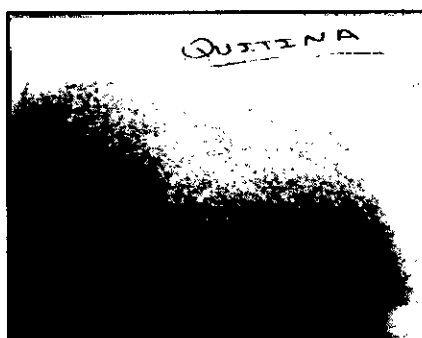
CONTROL DE TEMPERATURA PURIFICACIÓN



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA 4.8

QUITINA OBTENIDA



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

❖ **Segunda etapa: Pruebas experimentales para remoción de mercurio**

a. Preparación Muestra sintética de Hg: Se preparó una solución sintética de 100 ppb (ug/L) a partir de una solución de Hg de 1000 ppm (mg/L). Esto con el fin de demostrar la propiedad de remoción de mercurio de los adsorbentes hasta obtener una solución que cumpla con los estándares de calidad del agua según lo indicado en el cuadro 1.1.

b. Obtenido los adsorbentes se optó por tres diferentes dosificaciones, para encontrar la mejor dosis de remoción de Hg (II), esto fue evaluado, luego de realizado la primera corrida de prueba. Las dosis a trabajar se presentan en el cuadro 4.1, se optó por tres dosis para estudiar la capacidad de adsorción donde la primera dosis está contenida por carragenina en mayor proporción, la segunda dosis cantidades iguales de biomazas en igual proporción y la tercera dosis quitina en mayor proporción.

CUADRO 4.1

DOSIFICACIÓN FINAL UTILIZADA

Nº	DOSIS	CARRAGENO SEMIREFINADO (gr)	QUITINA (gr)
1	1ra dosis	2	0,1
2	2da dosis	1,2	1,2
3	3ra dosis	0,1	3

c. Para determinar el mejor pH de remoción de mercurio, se trabajó con 3 pH diferentes, según lo indicado en el cuadro 4.2, de esta manera se conoció la incidencia del medio ácido en la adsorción del Hg(II)

CUADRO 4.2

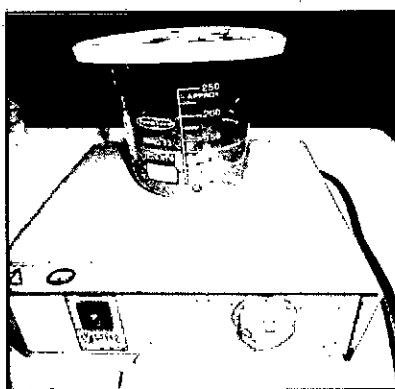
NIVELES DE pH UTILIZADOS

PH
3
5
7

d. A cada dosis se le adiciono 100 ml de solución de Hg de 100 ppb, luego se llevó a agitación constante (agitación tipo batch) según lo demostrado en la figura 4.9 y a un determinado pH según corresponde al cuadro 4.2, utilizando ácido nítrico ultrex y NaOH. La determinación del nivel de pH se evaluó según lo indicado en el método APHA 4500 H⁺(Ver anexo 10.16)

FIGURA 4.9

AGITACIÓN TIPO BATCH

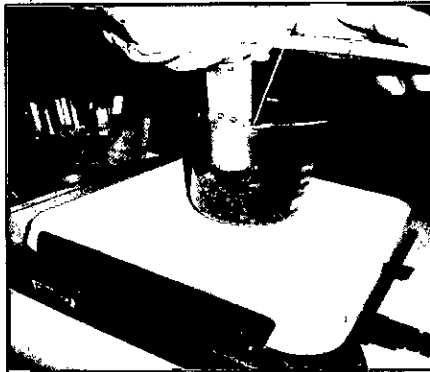


Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

e. Se tomó una alícuota aproximada de 6 ml de cada prueba, tal como se muestra en la figura 4.10, y se filtró utilizando papel whatman, luego esta muestra filtrada se derivó a otro laboratorio para ser analizadas por el equipo ICPMS.

FIGURA 4.10

EXTRACCIÓN DE DOSIS PARA ANALISIS



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

❖ **Tercera etapa: Análisis de muestras por Espectrometría de masas**

Para el análisis se utilizó la técnica de ICPMS (Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo) para la obtención de datos, la cual fue obtenida según el Method EPA 200.8 (Ver anexo 10.17):

• **Method EPA 200.8, Revision 5.4: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry.** Este método contiene procedimientos para la recolección, preservación y tratamiento de muestras en las siguientes matrices: aguas subterráneas, aguas superficiales y agua potable. Además, recomienda procedimientos para seleccionar masas de analito, ajuste y calibración del instrumento y correcciones de interferencia. Este método es aplicable para la determinación de Hg, por ende, es ideal para el análisis de las muestras obtenidas del experimento.

a. Se acondicionó el equipo con los conos limpios, ubicadas en la interface, y la solución de sintonización del equipo (Tunning), con las cuales se obtuvieron valores óptimos para el análisis, las cuales respaldan la veracidad y selectividad de los resultados. Los días de análisis de muestras en el espectrómetro de masas fueron el 7, 14 y 16 de noviembre del 2017. Se verifican las condiciones óptimas de análisis en los reportes obtenidos del software del equipo. (Ver anexo 10.12, 10.13 y 10.14).

b. Se preparó una curva de calibración para correlacionar la señal de los resultados emitidos con la masa del analito (cps vs masa), en el cuadro 4.3 se presentan los resultados del análisis por ICPMS de la curva de calibración en unidades de ug/L (ppb) y en el cuadro 4.4 se visualiza el mismo ensayo, pero en unidades de cuentas por segundo (cps). Finalmente, de estos dos resultados obtendremos la curva de calibración, tal como se muestra en el gráfico 4.1, el software calcula este gráfico y emite los resultados finales con respecto a esta curva.

CUADRO 4.3

RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN EN ug/L (ppb)

	Sample Id	R	Acquisition Time	Hg 202 (ug/L)
1	Blank	R	14/11/2017 02:14:16 p.m.	
2	STD 1	R	14/11/2017 02:14:40 p.m.	0.500
3	STD 2	R	14/11/2017 02:15:03 p.m.	0.998
4	STD 3	R	14/11/2017 02:15:27 p.m.	2.500
5	STD 4	R	14/11/2017 02:15:51 p.m.	5.018
6	STD 5	R	14/11/2017 02:16:15 p.m.	9.992

Fuente: Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 14/11/2017

CUADRO 4.4

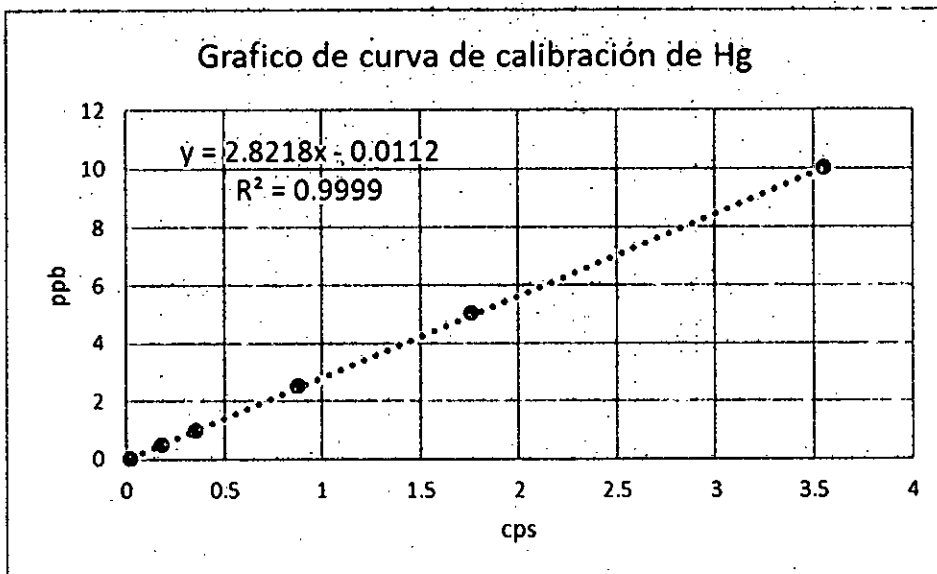
RESULTADOS DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN EN CPS

	Sample Id	R	Acquisition Time	Hg 202 (cps)
1	Blank	R	14/11/2017 02:14:16 p.m.	0.021
2	STD 1	R	14/11/2017 02:14:40 p.m.	0.181
3	STD 2	R	14/11/2017 02:15:03 p.m.	0.357
4	STD 3	R	14/11/2017 02:15:27 p.m.	0.880
5	STD 4	R	14/11/2017 02:15:51 p.m.	1.765
6	STD 5	R	14/11/2017 02:16:15 p.m.	3.556

Fuente: Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 14/11/2017

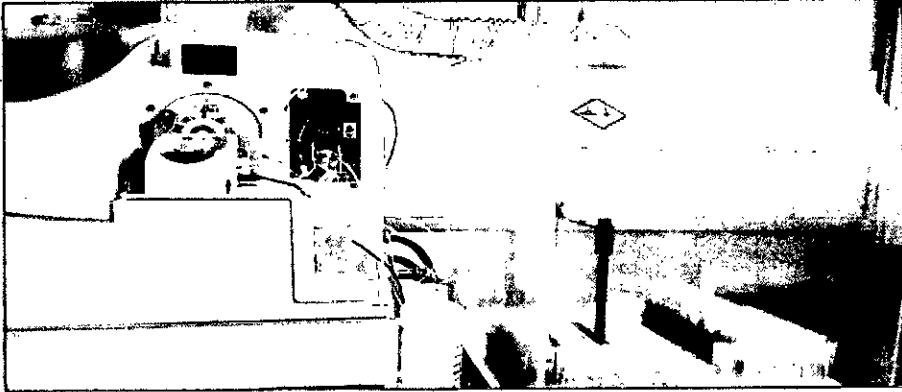
GRAFICO 4.1

CURVA DE CALIBRACIÓN DE Hg EN EXCEL 2016



c. El volumen de las muestras ingresadas a lectura fue aproximadamente de 5 ml, esta cantidad es suficiente para el análisis, ya que el equipo solo consume 2 ml por muestra. En la figura 4.11 se observa las muestras colocadas en el muestreador del equipo, en pleno análisis.

FIGURA 4.11
MUESTRAS EN ANALISIS



Nota: Tomado en un laboratorio externo privado ubicado en el Callao

4.4.3. Instrumento de Recolección de datos

Los instrumentos que se utilizaron para la recolección de datos son: equipo ICPMS (espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente), software del equipo ICPMS (SYNGISTIX), tablas de doble entrada, en la cual se registrarán las concentraciones de mercurio, cuaderno de bitácora. Los materiales y reactivos que se utilizaron para la siguiente tesis son los siguientes:

A. Materiales y equipos:

- quitina a partir de los desechos de cangrejos.
- carragenina semirrefinada a partir de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*)
- Vasos de precipitado de 500ml
- Probeta 100ml

- Fiolas de vidrio y de plástico de 100 ml
- Bagueta
- Jeringas de 20 ml (solo la parte plástica)
- Filtros Whatman 125 mm ϕ
- Tubo de centrifuga de 15 ml de polietileno
- Malla N° 20 (Ver certificado de calibración en anexo 10)
- Cocina eléctrica
- Estufa
- Balanza analítica
- Termómetro
- Ph metro
- Espectrómetro de masas (Marca: Perkin Elmer, Modelo: Nexion 300D).

B. Reactivos:

- Aguas ultra pura
- KOH 6 %
- NaOH 3.5%
- HCl 2 N
- HNO₃ ultrex
- Solución de Hg 1000 mg/L (Ver certificado en anexo 10.11)

4.5. Procedimientos de recolección de datos

La remoción del Hg utilizando carragenina semirefinada y quitina, requiere de los conocimientos previos teóricos para obtener las condiciones favorables

en este proceso, dependen de la estructura y características del adsorbente, las cuales ya fueron estudiadas por otros autores. Los parámetros operacionales fueron encontrados en la investigación: pH, tiempo de contacto y dosis de adsorbentes.

✓ **Tiempo de contacto:** el tiempo a contabilizar es desde el primer momento en la cual el biosorbente y el metal a eliminar entran en contacto. Se tomaron alícuotas, en intervalos de 10 minutos, durante una hora, es decir desde los 10 primeros minutos de contacto hasta los 60 minutos de contacto.

✓ **pH:** Se experimentó en 3 pH diferentes, desde el nivel ácido hasta el nivel neutro las cuales fueron: 3, 5 y 7.

✓ **Dosis de adsorbentes:** Se trabajó con tres dosis diferentes, desde 0.1 hasta 2 gr para carrageno semirefinado y desde 0.1 hasta 3 gr para quitina, la cantidad de este último fue definida por el primer ensayo de prueba realizado, las dosis de cada adsorbente esta especificada en el cuadro 4.1.

✓ **Velocidad de agitación:** Según los autores Tejada et al. (2015, p. 3), Tejada et al. (2016, p. 116) y Vizcaíno Mendoza (2014, p. 46), utilizaron velocidades de agitación de 100 rpm hasta 200 rpm, por la cual se trabajó con una velocidad de agitación de 160 rpm, para dar homogeneidad a la mezcla.

✓ **Temperatura:** Se realizó las pruebas experimentales a temperatura del ambiente, temperatura constante calculada 19.8 °C.

Se realizó un primer ensayo de prueba, la cual fue realizada con pH 3 durante 5 horas, a las cuales se tomó alícuotas de 6 ml por intervalos de 1 hora. Las dosis utilizadas en esta primera prueba son las especificadas en el cuadro 4.5:

CUADRO 4.5

DOSIS PARA EL PRIMER ENSAYO DE PRUEBA

DOSIS	CARRAGENO SEMIREFINADO (gr)	QUITINA (gr)
1ra dosis	1	0,2
2da dosis	1	1
3ra dosis	0,2	1

Los resultados obtenidos de este primer ensayo, presentados en la figura 4.12, determinó las condiciones operacionales en las que se realizó las posteriores pruebas.

FIGURA 4.12

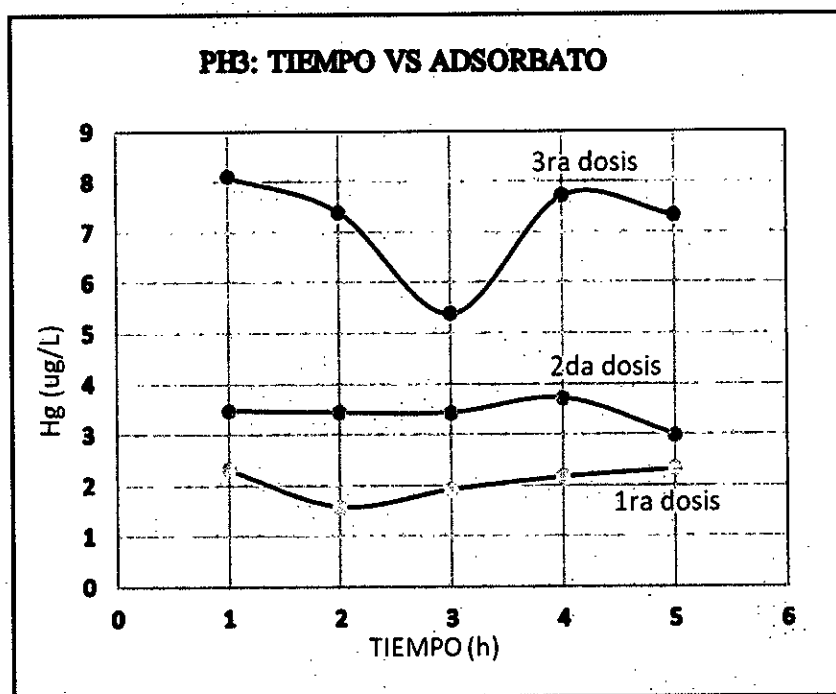
RESULTADOS DEL PRIMER ENSAYO DE PRUEBA

	Sample Id	R	Acquisition Time	Dataset File	Method File	Hg 202 (ug/L)
13	CONTROL 1PPB	R	07/11/2017 04:45:57 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	1.064
14	CONTROL 8PPB	R	07/11/2017 04:46:30 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	8.066
26	PH-7-1raD-1hora	R	07/11/2017 04:52:50 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	2.317
27	PH-7-1raD-2hora	R	07/11/2017 04:53:18 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	1.571
28	PH-7-1raD-3hora	R	07/11/2017 04:53:46 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	1.921
29	PH-7-1raD-4hora	R	07/11/2017 04:54:16 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	2.166
30	PH-7-1raD-5hora	R	07/11/2017 04:54:44 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	2.322
31	PH-7-2daD-1hora	R	07/11/2017 04:55:12 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.473
32	PH-7-2daD-2hora	R	07/11/2017 04:55:40 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.434
33	PH-7-2daD-3hora	R	07/11/2017 04:56:08 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.427
34	PH-7-2daD-4hora	R	07/11/2017 04:56:36 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.714
35	PH-7-2daD-5hora	R	07/11/2017 04:57:05 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	2.981
36	PH-7-3raD-1hora	R	07/11/2017 04:57:34 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	8.097
37	PH-7-3raD-2hora	R	07/11/2017 04:58:03 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	7.390
38	PH-7-3raD-3hora	R	07/11/2017 04:58:31 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	5.383
39	PH-7-3raD-4hora	R	07/11/2017 04:58:59 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	7.713
40	PH-7-3raD-5hora	R	07/11/2017 04:59:29 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	7.325
41	PH-5-2daD-1hora	R	07/11/2017 04:59:58 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	4.286
42	PH-5-2daD-2hora	R	07/11/2017 05:00:26 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.349
43	PH-5-2daD-3hora	R	07/11/2017 05:00:55 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.157
44	PH-5-2daD-4hora	R	07/11/2017 05:01:24 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.077
45	PH-5-2daD-5hora	R	07/11/2017 05:01:54 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	3.141
49	CONTROL 1PPB	R	07/11/2017 05:04:30 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	0.992
50	CONTROL 8PPB	R	07/11/2017 05:04:59 p.m.	C:\Users\Pu	C:\Users	8.039

Fuente: Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 07/11/2017.

GRAFICO 4.2

RESULTADOS DE PRIMER ENSAYO DE PRUEBA EN EXCEL 2016.



- En el gráfico 4.2 se observa los resultados graficados de la figura 4.12. La primera dosis posee una capacidad de adsorción mayor a las otras dosis, esta primera dosis está conformado mayoritariamente por Carrageno semirefinado, además que la adsorción de mercurio fue favorable desde la primera hora, es por ello que se duplicó la dosis de Carrageno semirefinado y se triplicó la dosis de quitina, por presentar menor adsorción, también se disminuyó el tiempo de contacto a 1 hora, de la cual se tomó muestras de 6 ml cada 10 minutos, los resultados de la segunda prueba se presentan en la figura 4.13 para pH 3 (Ver resultados de pH 5 y pH 7 en anexo 10.7 y 10.8 respectivamente)

FIGURA 4.16

DISEÑO FACTORIAL POR TAGUCHI EN MINITAB 17

+	C1	C2	C3	C4	C5
	Tiempos (min)	pH	1ra dosis	2da dosis	3ra dosis
1	10	3	1.517	1.372	2.134
2	10	5	3.863	2.440	6.873
3	10	7	6.730	14.607	28.436
4	20	3	0.959	1.261	1.734
5	20	5	2.399	2.330	1.926
6	20	7	3.637	10.953	4.854
7	30	3	0.807	1.017	0.748
8	30	5	2.294	1.806	1.581
9	30	7	3.199	4.502	3.608
10	40	3	0.567	0.962	0.650
11	40	5	2.114	1.766	1.426
12	40	7	3.006	3.982	3.345
13	50	3	0.000	0.919	0.630
14	50	5	1.955	1.756	1.384
15	50	7	2.673	3.690	3.307
16	60	3	0.000	0.823	0.614
17	60	5	1.853	1.672	1.107
18	60	7	2.383	2.965	3.163

4.6. Procesamiento estadístico y análisis de datos

Los resultados fueron evaluados con dos programas, con la finalidad de corroborar resultados, y dar credibilidad a los datos obtenidos.

▪ **SOFTWARE MINITAB 17:** Se utilizó la herramienta de DISEÑO FACTORIAL COMPLETO GENERAL en base al diseño 2^k visualizados en la figura 4.15, con la cual se calculó las evaluaciones por ANOVA de la figura 5.3 y los gráficos de interacción del gráfico 5.5, además se realizó un diseño adicional, la cual es el DISEÑO FACTORIAL DE TAGUCHI, la evaluación

FIGURA 4.13

RESULTADOS DEL ENSAYO FINAL pH 3

	Sample Id	R	Acquisition Time	Dataset File	Method File	Hg 202 (ug/L)
8	CONTROL 1PPB	R	14/11/2017 02:17:04 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.071
9	CONTROL 8 PPB	R	14/11/2017 02:17:28 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	8.024
10	1ra_dosis_PH3_10	R	14/11/2017 02:24:45 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.517
11	1ra_dosis_PH3_20	R	14/11/2017 02:25:09 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.959
12	1ra_dosis_PH3_30	R	14/11/2017 02:25:33 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.807
13	1ra_dosis_PH3_40	R	14/11/2017 02:27:45 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.567
14	1ra_dosis_PH3_50	R	14/11/2017 02:28:09 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.000
15	1ra_dosis_PH3_60	R	14/11/2017 02:28:33 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.000
16	2da_dosis_PH3_10	R	14/11/2017 02:29:20 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.372
17	2da_dosis_PH3_20	R	14/11/2017 02:29:44 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.261
18	2da_dosis_PH3_30	R	14/11/2017 02:30:08 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.017
19	2da_dosis_PH3_40	R	14/11/2017 02:30:32 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.962
20	2da_dosis_PH3_50	R	14/11/2017 02:30:56 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.919
21	2da_dosis_PH3_60	R	14/11/2017 02:31:20 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.823
22	3ra_dosis_PH3_10	R	14/11/2017 02:32:08 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	2.134
23	3ra_dosis_PH3_20	R	14/11/2017 02:32:33 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.734
24	3ra_dosis_PH3_30	R	14/11/2017 02:32:57 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.748
25	3ra_dosis_PH3_40	R	14/11/2017 02:33:20 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.650
26	3ra_dosis_PH3_50	R	14/11/2017 02:33:44 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.630
27	3ra_dosis_PH3_60	R	14/11/2017 02:34:08 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	0.614
28	CONTROL 1PPB	R	14/11/2017 02:34:56 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	1.159
29	CONTROL 8 PPB	R	14/11/2017 02:35:21 p.m.	C:\Users\Pub	C:\Users\Public	7.972

Fuente: Software SINGISTYX de equipo Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 14/11/2017

4.5.1. Diseño Factorial

Nuestro diseño fue realizado en el software MINITAB 17 y corroborado en el software STATGRAPHICS CENTURION XVI. Con diseño factorial 2k. El diseño factorial presentado en la figura 4.14, fue realizado según las dosificaciones, pH, y el tiempo de toma de muestras. (Ver diseño factorial completo en anexo 10.2). Se adaptó los datos obtenidos a un diseño factorial de elaboración propia en MINITAB versión 17, utilizando el DISEÑO FACTORIAL COMPLETO GENERAL (ver figura 4.15) y DISEÑO FACTORIAL POR TAGUCHI (ver figura 4.16).

FIGURA 4.14

DISEÑO FACTORIAL PARA pH 3

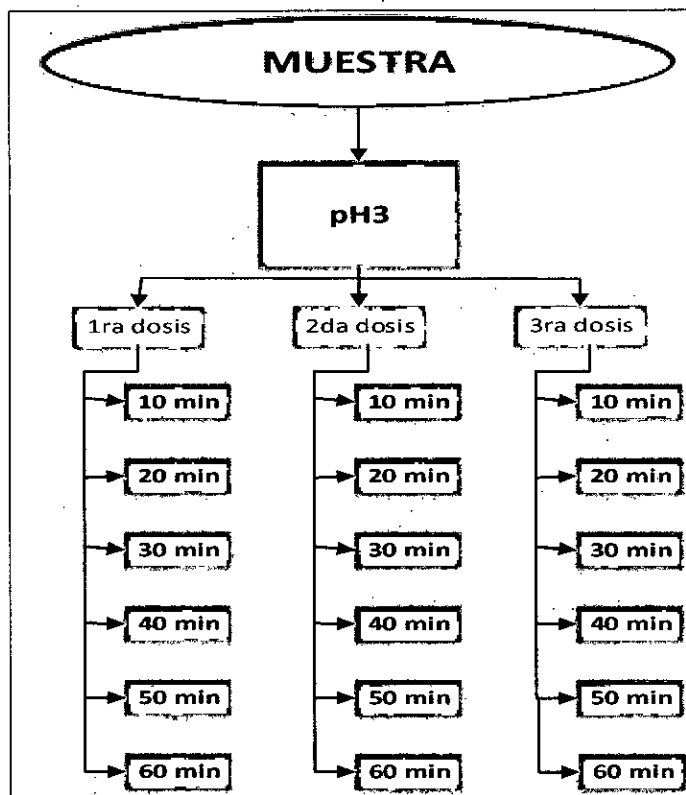


FIGURA 4.15

DISEÑO FACTORIAL COMPLETO GENERAL EN MINITAB 17

↓	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	↓							
	OrdenEst	OrdenCorrida	TipoPt	Dosis	pH	Tiempo(min)	Concentración (ug/L)								
1	1	1	1	1	3	10	1.517	19	19	19	1	2	3	10	1.372
2	2	2	1	1	3	20	0.959	20	20	20	1	2	3	20	1.251
3	3	3	1	1	3	30	0.807	21	21	21	1	2	3	30	1.017
4	4	4	1	1	3	40	0.567	22	22	22	1	2	3	40	0.952
5	5	5	1	1	3	50	0.000	23	23	23	1	2	3	50	0.919
6	6	6	1	1	3	60	0.000	24	24	24	1	2	3	60	0.825
7	7	7	1	1	5	10	3.863	25	25	25	1	2	5	10	2.440
8	8	8	1	1	5	20	2.399	26	26	26	1	2	5	20	2.330
9	9	9	1	1	5	30	2.294	27	27	27	1	2	5	30	1.826
10	10	10	1	1	5	40	2.114	28	28	28	1	2	5	40	1.766
11	11	11	1	1	5	50	1.955	29	29	29	1	2	5	50	1.736
12	12	12	1	1	5	60	1.853	30	30	30	1	2	5	60	1.672
13	13	13	1	1	7	10	6.250	31	31	31	1	2	7	10	14.607
14	14	14	1	1	7	20	3.637	32	32	32	1	2	7	20	10.953
15	15	15	1	1	7	30	3.199	33	33	33	1	2	7	30	4.502
16	16	16	1	1	7	40	3.006	34	34	34	1	2	7	40	3.952
17	17	17	1	1	7	50	2.673	35	35	35	1	2	7	50	3.600
18	18	18	1	1	7	60	2.383	36	36	36	1	2	7	60	2.885
37	37	37			3	3	10	2.134							
38	38	38			3	3	20	1.734							
39	39	39			3	3	30	0.748							
40	40	40			3	3	40	0.650							
41	41	41			3	3	50	0.630							
42	42	42			3	3	60	0.614							
43	43	43			3	5	10	6.873							
44	44	44			3	5	20	1.926							
45	45	45			3	5	30	1.581							
46	46	46			3	5	40	1.426							
47	47	47			3	5	50	1.384							
48	48	48			3	5	60	1.107							
49	49	49			3	7	10	28.436							
50	50	50			3	7	20	4.854							
51	51	51			3	7	30	3.608							
52	52	52			3	7	40	3.345							
53	53	53			3	7	50	3.307							
54	54	54			3	7	60	3.163							

del diseño se visualiza en la figura 5.1 y 5.2, en base al diseño factorial de nivel mixto con dos factores, presentados en la figura 4.16, elegimos la opción MAS PEQUEÑO ES MEJOR, ya que la data a analizar es la concentración emitida por el equipo ICPMS NEXION 300D y nuestra finalidad es un resultado que tienda al valor aceptado por las estándares de calidad del agua (ver cuadro 1.1), la cual es 0.0001 ppm (0.1 ppb), estos diseños determinarán el programa experimental y la aceptación de nuestra hipótesis planteada.

SOFTWARE STATGRAPHICS CENTURION 16: En este software se realizó las evaluaciones de ANOVA del gráfico 5.4 y las gráficas de interacción del gráfico 5.6, en las cuales se visualiza la incidencia de las variables con los resultados y además verifica las evaluaciones realizadas en MINITAB 17. El nivel de confianza para todas las evaluaciones estadísticas fue del 95%.

V. RESULTADOS

5.1. Resultados parciales.

5.1.1. Evaluación de datos obtenidos.

En base al diseño factorial se realizó 9 corridas, de cada prueba o corrida se tomó muestras aproximadas de 6 ml por cada 10 min durante 1 hora, por ende, se tienen 54 datos en total. Estos datos se evaluaron en MINITAB 17 y STATGRAPHICS CENTURION 16

GRAFICO 5.1

GRAFICO DE SUPERFICIE EN MINITAB 17 PRIMERA DOSIS

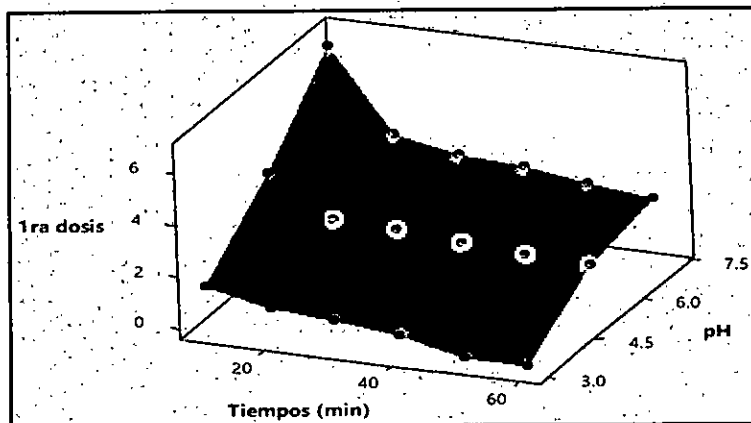


GRAFICO 5.2

GRAFICO DE SUPERFICIE EN MINITAB 17 SEGUNDA DOSIS

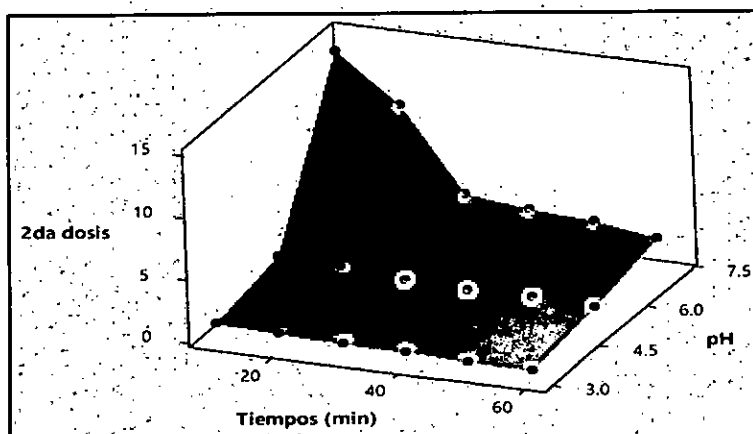
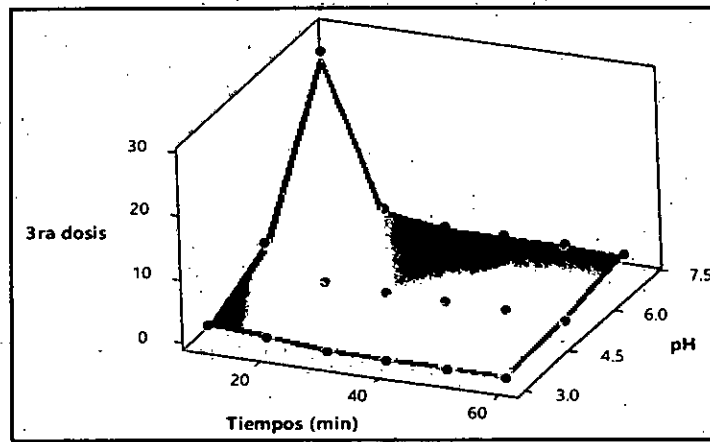


GRAFICO 5.3

GRAFICA DE SUPERFICIE EN MINITAB 17 TERCERA DOSIS



Interpretación de gráficos: Los gráficos de superficie del grafico 5.1, 5.2 y 5.3 permiten ampliar el panorama del efecto de las variables sobre la adsorción de mercurio, se observa valores bajos de concentración de mercurio en el gráfico 5.1 y valores altos de concentración de mercurio en el gráfico 5.3; estas concentraciones son los resultados obtenidos por el ICPMS y graficadas en el software MINITAB 17.

FIGURA 5.1

RESULTADOS DISEÑO TAGUCHI. SEÑAL VS TIEMPO, PH EN

MINITAB 17

Análisis de modelo lineal: Relaciones SN vs. Tiempos (min), pH							
Coeficientes de modelos estimados para Relaciones SN							
Término	Coef	EE del coef.	T	P			
Constante	-6.63577	0.4324	-15.347	0.000			
Tiempos 10	-7.93565	0.9668	-8.208	0.000			
Tiempos 20	-2.29234	0.9668	-2.371	0.039			
Tiempos 30	1.29957	0.9668	1.344	0.209			
Tiempos 40	2.19662	0.9668	2.272	0.046			
Tiempos 50	2.93871	0.9668	3.040	0.012			
pH 3	7.45166	0.6115	12.187	0.000			
pH 5	-0.00971	0.6115	-0.016	0.982			
S = 1.834 R-cuad. = 96.61 R-cuad. (ajustado) = 94.21							
Análisis de Varianza de Relaciones SN							
Fuente	GL	SC	Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Tiempos (min)	5	293.30		293.30	58.660	17.43	0.000
pH	2	665.44		665.44	332.730	92.22	0.000
Error residual	10	33.65		33.65	3.365		
Total	17	992.41					

FIGURA 5.2
RESULTADOS DISEÑO TAGUCHI. MEDIAS VS TIEMPO, PH EN
MINITAB 17

Análisis de modelo lineal: Medias vs. Tiempos (min), pH						
Coeficientes de modelos estimados para Medias						
Término	Coef	EE del coef.	T	P		
Constante	3.0796	0.6279	4.905	0.001		
Tiempos 10	4.4726	1.4039	3.186	0.010		
Tiempos 20	0.2595	1.4039	0.185	0.857		
Tiempos 30	-0.9059	1.4039	-0.645	0.533		
Tiempos 40	-1.0998	1.4039	-0.783	0.452		
Tiempos 50	-1.2669	1.4039	-0.902	0.388		
pH 3	-2.1511	0.8879	-2.423	0.036		
pH 5	-0.8271	0.8879	-0.931	0.374		
S = 2.664 R-cuad. = 69.6% R-cuad. (ajustado) = 48.4%						
Análisis de Varianza de Medias						
Fuente	GL	SC Sec.	SC Ajust.	MC Ajust.	F	P
Tiempos (min)	5	77.51	77.51	15.502	2.18	0.037
pH	2	85.09	85.09	42.544	6.00	0.019
Error residual	10	70.96	70.96	7.096		
Total	17	233.55				

Interpretación de gráficos: Se evidencian en los resultados de las figuras 5.1 y 5.2 elaboradas en MINITAB, que el P_Value tiene valores menores a 0.05, tanto para la media como para la señal, la cual evidencia la aceptación de la hipótesis planteada y del diseño experimental.

FIGURA 5.3
RESULTADOS DE ANÁLISIS DEL DISEÑO FACTORIAL
GENERAL POR MINITAB 17

Regresión factorial general: Concentración (ug/L) vs. Dosis, pH, Tiempo(min)						
Información del factor						
Factor	Niveles	Valores				
pH	3	3, 5, 7				
Tiempo (min)	6	10, 20, 30, 40, 50, 60				
Análisis de Varianza						
Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p	
Modelo	9	509.86	56.65	5.21	0.000	
Bloques	2	22.06	11.03	1.02	0.371	
Lineal	7	487.79	69.68	6.41	0.000	
pH	2	255.26	127.63	11.74	0.000	
Tiempo (min)	5	232.53	46.51	4.28	0.003	
Error	44	478.18	10.87			
Total	53	928.04				

FIGURA 5.4

RESULTADOS DE ANOVA EN STATGRAPHICS CENTURION 16

ANOVA Multifactorial - Concentración(ug/L)					
Análisis de Varianza para Concentración(ug/L) - Suma de Cuadrados Tipo III					
Fuente	Suma de Cuadrados	Gl	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
EFFECTOS PRINCIPALES					
A:pH	255.251	2	127.626	11.74	0.0001
B:Tiempo(min)	232.558	5	46.5117	4.28	0.0028
INTERACCIONES					
RESIDUOS	500.24	46	10.8748		
TOTAL (CORREGIDO)	988.05	53			

Todas las razones-F se basan en el cuadrado medio del error residual

Interpretación de gráficos: Los resultados de la figura 5.3 realizada en MINITAB 17 y de la figura 5.4 realizada en STATGRAPHICS CENTURION 16, fueron elaborados adicionalmente al metodo de TAGUCHI, estos presentan resultados de ANOVA con P_Value < 0.05. Estos resultados verifican la viabilidad del experimento, la cual evidencia la aceptación de la hipótesis.

GRAFICO 5.4

EFFECTOS PRINCIPALES PARA MEDIAS EN MINITAB 17

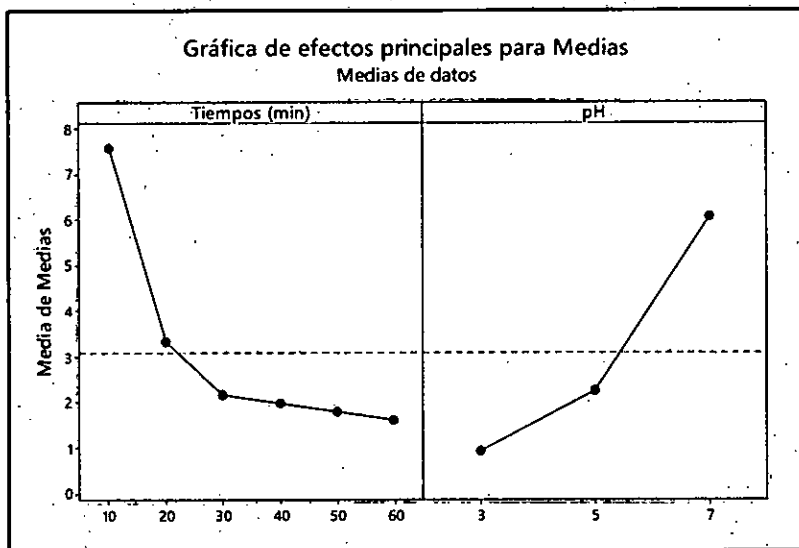


GRAFICO 5.5

INTERACCION DE VARIABLES EN MINITAB 17

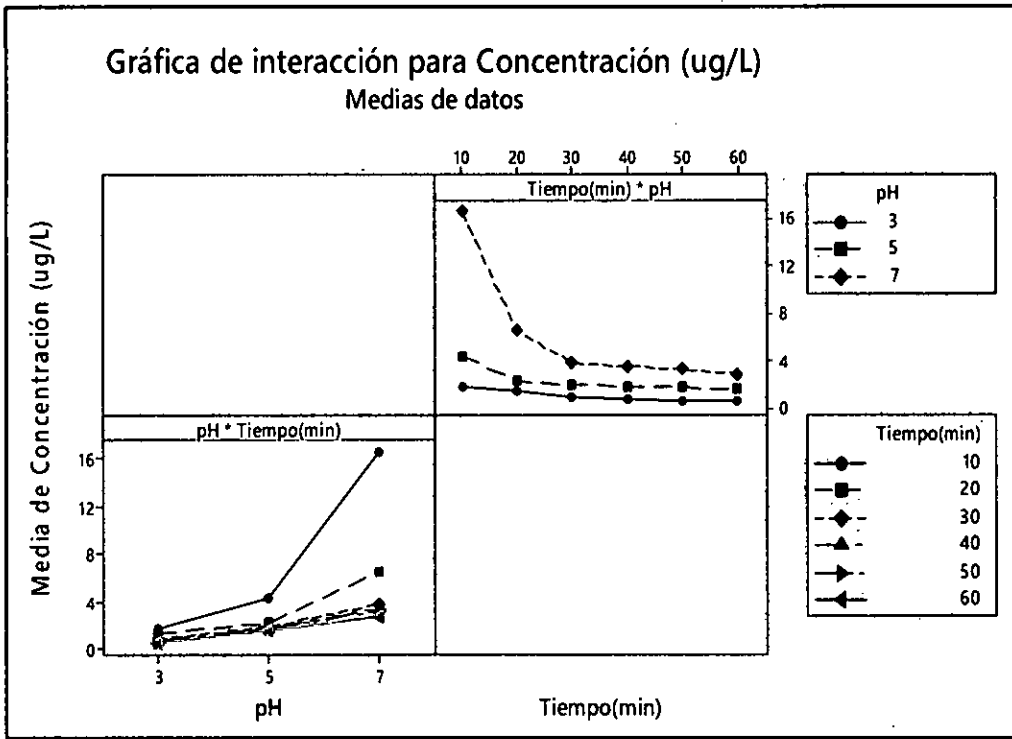


GRAFICO 5.6

EVALUACION DE MEDIAS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

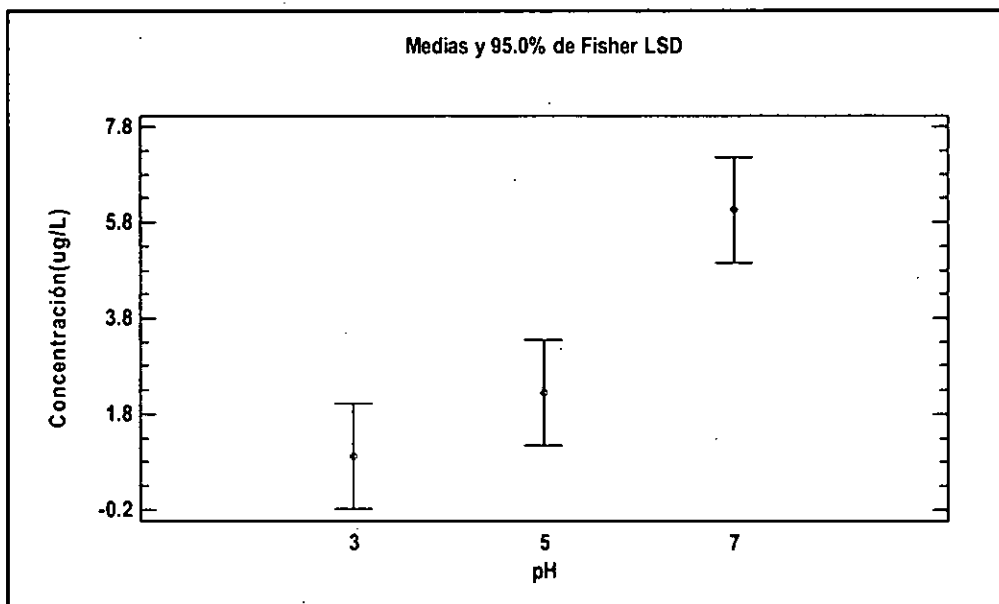
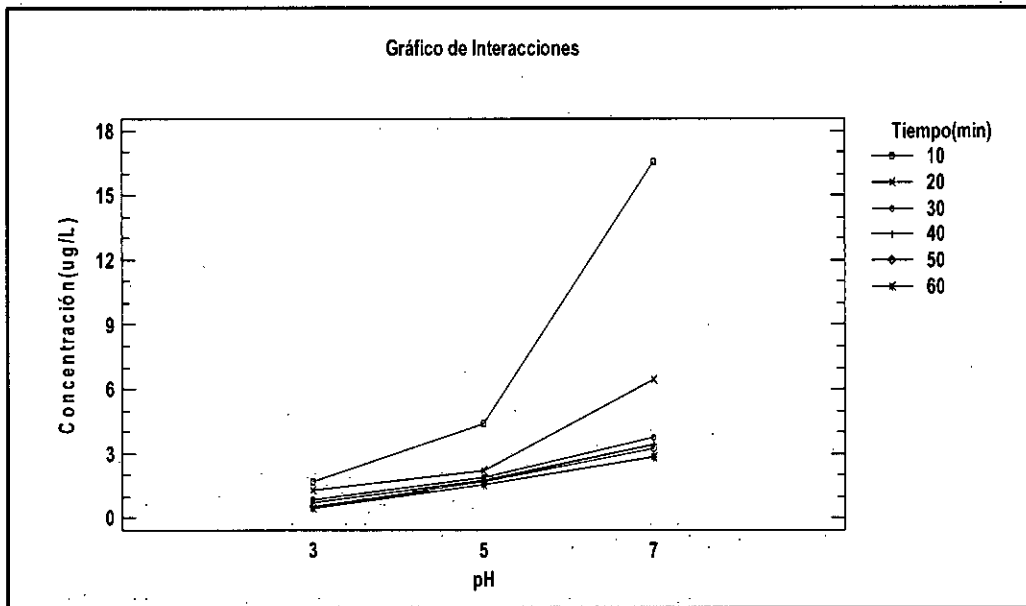


GRAFICO 5.7

EVALUACIÓN DE INTERACCIÓN DE VARIABLES EN STATGRAPHICS CENTURION 16



Interpretación de gráficos: Se realizó una evaluación de medias de los resultados obtenidos en MINITAB 17, para cada pH y para cada tiempo de obtención de muestra, presentados en la figura 5.4, en esta se observa el menor valor de los resultados de medias para pH 3 y en el tiempo de adsorción de 50 min, así mismo, en el gráfico 5.6 se observa la menor media de resultados en pH 3, evaluación realizada en STATGRAPHICS CENTURION 16, la interacción de variables realizadas por el mismo software en el gráfico 5.7, este último gráfico denota mayor adsorción para pH 3 en los tiempos de contacto de 50 min. Así también, se visualiza en el cuadro inferior del gráfico 5.5 la mayor adsorción para pH 3 y en el cuadro superior se presenta la mayor adsorción desde los 50 min de contacto, esto evidencia que la mayor adsorción de mercurio se presenta en pH 3 a partir de los 50 min de contacto.

5.1.2. Resultados de la cantidad adsorbida y porcentaje de adsorción.

CUADRO 5.1⁴

RESULTADOS DE CANTIDAD ADSORBIDA A pH 3

Nº	pH	t (min)	Dosis	Co(mg/L)	Ct (mg/L)	C _{ADSORBIDA} (mg/l)	% C _{ADSORBIDA}
1	pH3	10	1ra_dosis	0.1	0.001517	0.098483	98.48
2	pH3	20	1ra_dosis	0.1	0.000959	0.099041	99.04
3	pH3	30	1ra_dosis	0.1	0.000807	0.099193	99.19
4	pH3	40	1ra_dosis	0.1	0.000567	0.099433	99.43
5	pH3	50	1ra_dosis	0.1	0.000000	0.100006	100.01
6	pH3	60	1ra_dosis	0.1	0.000000	0.100052	100.05
7	pH3	10	2da_dosis	0.1	0.001372	0.098628	98.63
8	pH3	20	2da_dosis	0.1	0.001261	0.098739	98.74
9	pH3	30	2da_dosis	0.1	0.001017	0.098983	98.98
10	pH3	40	2da_dosis	0.1	0.000962	0.099038	99.04
11	pH3	50	2da_dosis	0.1	0.000919	0.099081	99.08
12	pH3	60	2da_dosis	0.1	0.000823	0.099177	99.18
13	pH3	10	3ra_dosis	0.1	0.002134	0.097866	97.87
14	pH3	20	3ra_dosis	0.1	0.001734	0.098266	98.27
15	pH3	30	3ra_dosis	0.1	0.000748	0.099252	99.25
16	pH3	40	3ra_dosis	0.1	0.000650	0.099350	99.35
17	pH3	50	3ra_dosis	0.1	0.000630	0.099370	99.37
18	pH3	60	3ra_dosis	0.1	0.000614	0.099386	99.39

En el cuadro 5.1 se visualiza la concentración inicial (Co), la concentración obtenida de los análisis del equipo de ICPMS (Ct), la cantidad adsorbida (C_{ADSORBIDA}) y los porcentajes de adsorción (% C_{ADSORBIDA}) por cada 10 minutos durante una hora, para cada dosis utilizada a pH 3, en esta se denota el comportamiento del porcentaje de adsorción en las diferentes variables.

(Ver resultados de pH 5 y 7 en anexo 10.5).

⁴ El Cuadro 5.1 fue elaborado de los resultados obtenidos experimentalmente, sin embargo el programa URKUND lo referencia como plagio y deriva a la dirección: <https://www.facebook.com/raph.bonnard>, la cual es una cuenta de Facebook, que no tiene relación con la presente tesis, se revisó cada foto en la cuenta y no se visualiza tabla alguna que se asemeje a lo presentado.

GRAFICO 5.8

PORCENTAJE DE ADSORCION vs TIEMPO. 1RA DOSIS EN EXCEL

2016

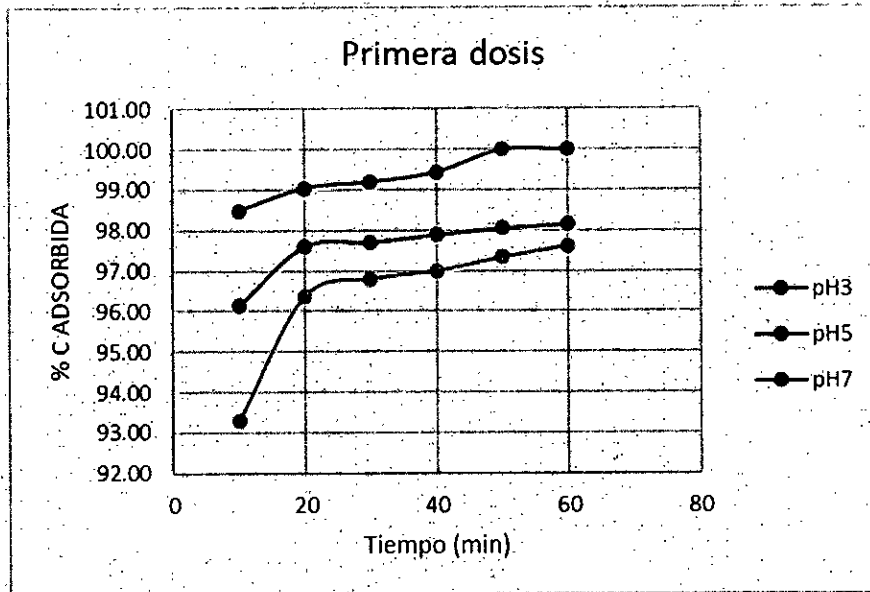


GRAFICO 5.9

PORCENTAJE DE ADSORCION vs TIEMPO. 2DA DOSIS EN EXCEL

2016

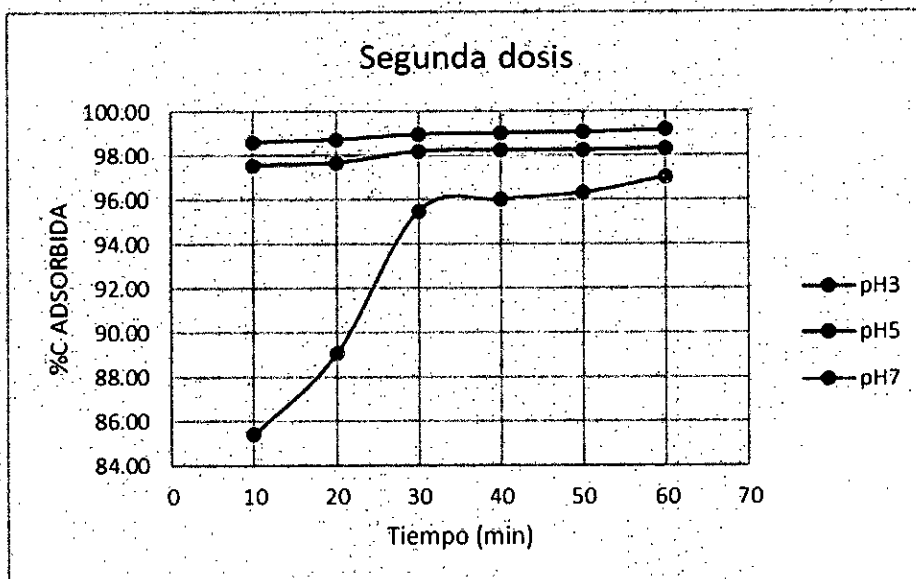
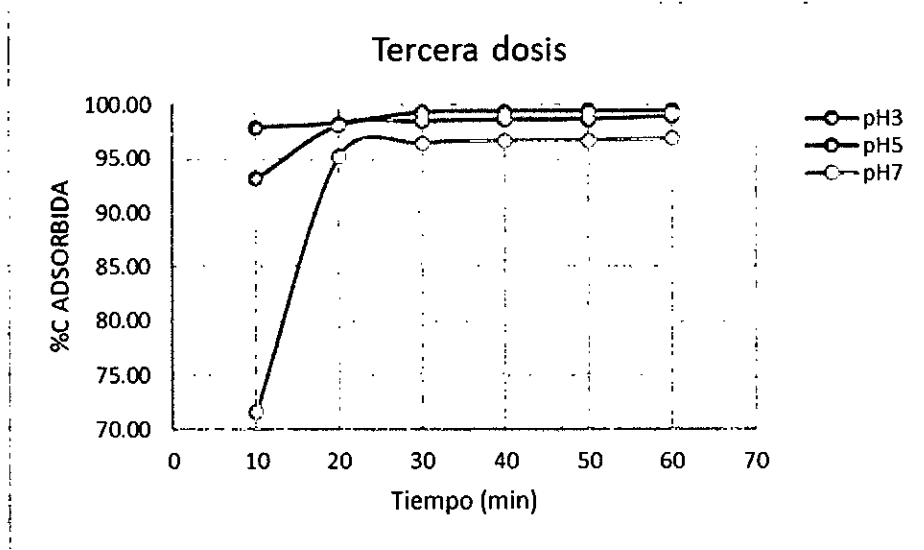


GRAFICO 5.10

PORCENTAJE DE ADSORCION vs TIEMPO. 3RA DOSIS EN EXCEL

2016



Interpretación de gráficos: Los gráficos 5.8, 5.9 y 5.10 realizados en Microsoft Excel 2016, evidencian la incidencia directa de los parámetros en la adsorción de mercurio, en el grafico 5.8 se observa la mayor adsorción para pH 3, mientras que en el grafico 5.10 se observa la menor adsorción para pH 7, pero en los tres gráficos se evidencian una considerable adsorción de mercurio utilizando los adsorbentes de estudio. La remoción del 100% de Hg utilizando los parámetros ya mencionados, esto fue corroborado enviando para análisis la solución que presenta mayor adsorción a un laboratorio particular (ver anexo 10.9), este proporciona como valor menor al límite de detección del laboratorio, como concentración de Hg en la muestra que se le proporcionó, la cual es 0.00003 mg/L (ppm), este valor es aceptado por los límites establecidos en todas las categorías de aguas por el ministerio del ambiente, según Decreto supremo N° 004-2017-MINAM (Tabla 1.1)

5.1.3. Isotermas de adsorción.

A. Isoterma de Freundlich

La isoterma de adsorción de Freundlich se expresa matemáticamente como:

$$\frac{x}{m} = KC_{eq}^{1/n} \dots Ec(5.1)$$

Donde:

x = masa de adsorbato

m = masa del adsorbente

C_{eq} = concentración de equilibrio del adsorbato en dilución

K y $1/n$ = ctes

Donde: $\frac{x}{m} = q \dots Ec (5.2)$

Reemplazando Ec. (5.2) en Ec. (5.1) se tiene : $q = K_f C_{eq}^{1/n} \dots Ec. (5.3)$

Para determinar la isoterma de Freundlich y las constantes K y $1/n$, se realiza la siguiente conversión logarítmica:

$$\log q = \log K_f C_{eq}^{1/n}$$

$$\log q = \log K_f + \log C_{eq}^{1/n}$$

$$\log q = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_{eq} \dots Ec (5.4)$$

$$\log q = c + b \times \log C_{eq} \dots Ec (5.5)$$

Por ende, utilizando la ecuación 5.4 se obtuvo el gráfico de la isoterma de Freundlich, de donde obtendremos las constantes del modelo. Se dio la forma a los resultados obtenidos según la ecuación 5.5 obteniendo $\log(q)$ y $\log(C_{eq})$, estos valores se presentan en el cuadro 5.2, para luego proceder a graficar el modelo.

CUADRO 5.2

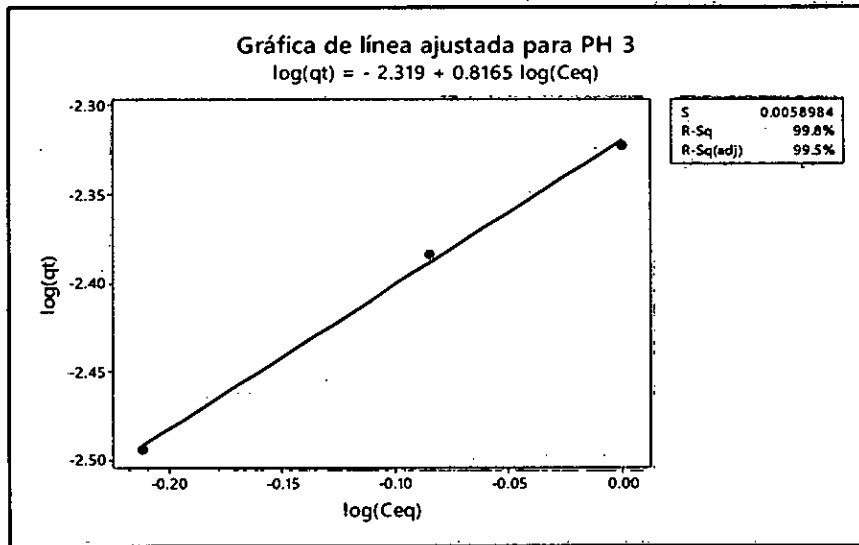
VALORES PARA ISOTERMAS DE CADA pH ENSAYADO

pH	t (min)	Dosis	Qe	Y = log(qt)	X = log(Ceq)	Y = 1/q	X = 1/Ce
pH3	40	1ra_dosis	0.00476	-2.322	0.000	210.000	0.000
pH3	60	2da_dosis	0.00413	-2.384	-0.085	242.225	1.089
pH3	60	3ra_dosis	0.00321	-2.494	-0.212	311.967	1.586
pH5	60	1ra_dosis	0.00467	-2.330	0.268	213.966	0.540
pH5	60	2da_dosis	0.00410	-2.388	0.223	244.082	0.598
pH5	60	3ra_dosis	0.00319	-2.496	0.044	313.470	0.903
pH7	60	1ra_dosis	0.00465	-2.333	0.377	215.128	0.420
pH7	60	2da_dosis	0.00404	-2.393	0.472	247.334	0.337
pH7	60	3ra_dosis	0.00312	-2.505	0.500	320.125	0.316

- Utilizando los valores del cuadro 5.2 se obtiene las isotermas de Freundlich por MINITAB 17 en los gráficos 5.11, 5.12 y 5.13 y los valores de sus constantes presentadas en los cuadros 5.3, 5.4 y 5.5 elaborados por STATGRAPHICS CENTURION 16, de las cuales se eligió la isoterma que se ajusta mejor a los datos obtenidos evaluando el coeficiente de correlación de los gráficos.

GRÁFICO 5.11

ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA PH 3 EN MINITAB 17



CUADRO 5.3

COEFICIENTES DE FREUNDLICH A pH 3 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

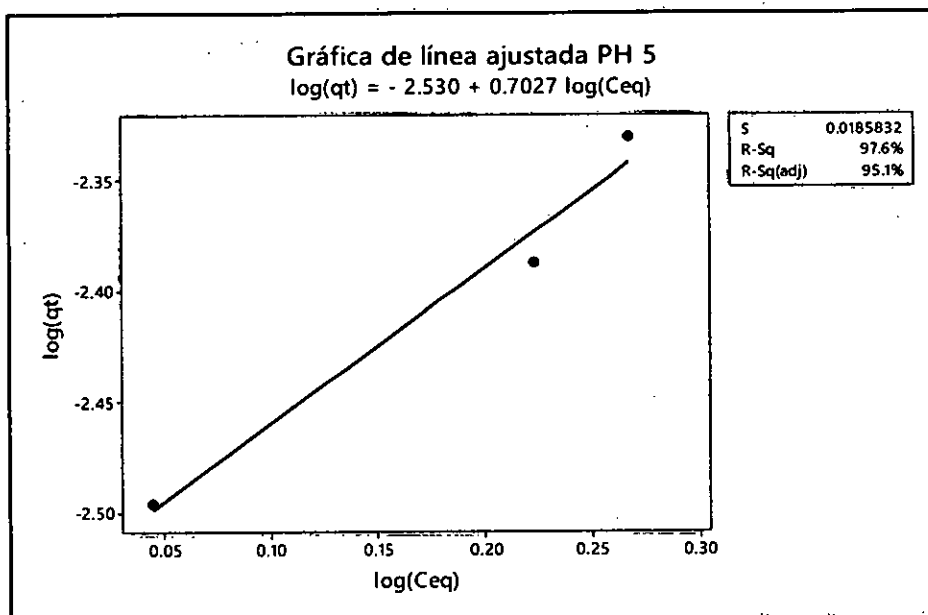
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-2.31926	0.00493611
Pendiente	0.815602	0.0374317

➤ El cuadro 5.3 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Freundlich para pH 3 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- Coeficiente de Correlación = 0.998949
- R-cuadrada = 99.7898 %

GRAFICO 5.12

ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA PH 5 EN MINITAB 17



CUADRO 5.4

COEFICIENTES DE FREUNDLICH A pH 5 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

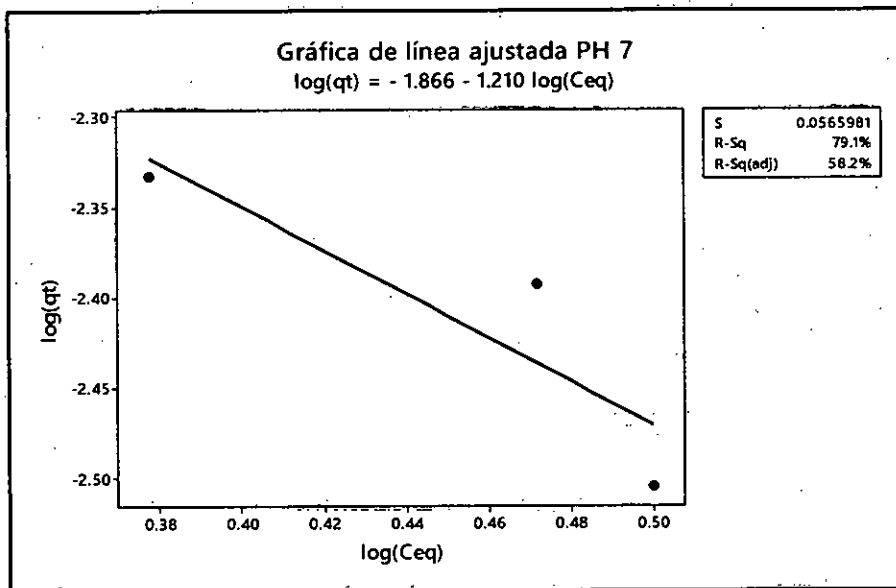
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-2.52983	0.0230347
Pendiente	0.701859	0.113535

➤ El cuadro 5.4 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Freundlich para pH 5 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- R= Coeficiente de Correlación = 0.987168
- R-cuadrada = 97.45 %

GRÁFICO 5.13

ISOTERMA DE FREUNDLICH PARA PH 7 EN MINITAB 17



CUADRO 5.5

COEFICIENTES DE FREUNDLICH A pH 7 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-1.86954	0.281743
Pendiente	-1.20266	0.62231

➤ El cuadro 5.5 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Freundlich para pH 7 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- Coeficiente de Correlación = 0.888144
- R-cuadrada = 78.88 %

CUADRO 5.6

RESUMEN DE RESULTADOS DE ISOTERMA DE FREUNDLICH

ISOTERMA FREUNDLICH					
pH	c = log Kf	b = 1/n	Kf	n	Coefficiente de correlación = R
pH3	-2.31926	0.815602	0.0047945	1.2260882	0.999
pH5	-2.52983	0.701859	0.0029524	1.4247876	0.987
pH7	-1.86954	-1.20266	0.0135039	-0.83149	0.888

Interpretación de Resultados: Los resultados obtenidos del modelo matemático para cada pH utilizado en el ensayo de los graficos 5.11, 5.12 y 5.13, se presentan en el cuadro 5.6, en la cual se verifica que el mejor coeficiente de correlacion es para pH 3. Según McCabe et al. (2007,p. 880), para isotermas altamente favorables si $1/n < 1$ de la ecuación empírica Ec(5.1), conduce generalmente a un mejor ajuste, en especial para la adsorción a partir de líquidos, este modelo supone que la superficie del adsorbente es heterogénea y que la unión del adsorbente y adsorbato es de tipo física.

B. Isoterma de Langmuir

Para determinar la isoterma de Langmuir se utilizó la siguiente ecuación:

$$q = \frac{b \times q_{MAX} \times C_e}{1 + b \times C_e} \quad \dots Ec(5.6)$$

$$1 + b \times C_e = \frac{b \times q_{MAX} \times C_e}{q} \quad \rightarrow \quad \frac{1 + b \times C_e}{b \times q_{MAX} \times C_e} = \frac{1}{q}$$

$$\frac{1}{b \times q_{MAX} \times C_e} + \frac{b \times C_e}{b \times q_{MAX} \times C_e} = \frac{1}{q}$$

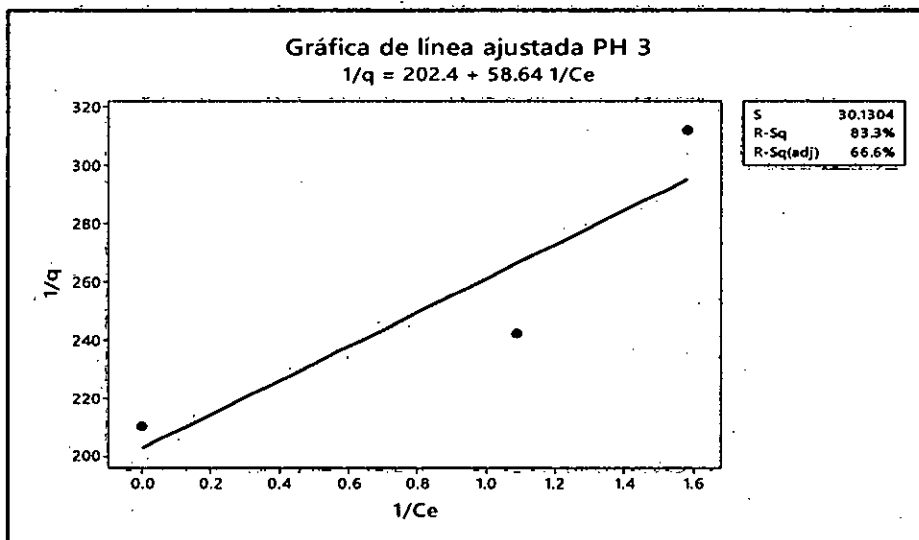
$$\frac{1}{b \times q_{MAX}} \times \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_{MAX}} = \frac{1}{q} \quad \dots \text{Ec (5.7)}$$

$$b_1 \times \frac{1}{C_e} + c_1 = \frac{1}{q} \quad \dots \text{Ec (5.8)}$$

- Por ende, utilizando la ecuación 5.7. se obtuvo el gráfico para la isoterma de Langmuir, de donde obtendremos las constantes del modelo. Se dio la forma a los resultados obtenidos según la ecuación lineal 5.8, y se presentan los valores $\frac{1}{C_e}$ y $\frac{1}{q}$ en el cuadro 5.2, para luego proceder a graficar el modelo de las isotermas de Langmuir elaboradas en MINITAB 17, presentadas en los gráficos 5.14, 5.15 y 5.16, y los valores de sus constantes presentadas en cuadros 5.7, 5.8 y 5.9 elaborados por STATGRAPHICS CENTURION 16, de las cuales se eligió la isoterma que se ajusta mejor a los datos obtenidos evaluando el coeficiente de correlación de los gráficos.

GRÁFICO 5.14

ISOTERMA DE LANGMUIR PARA PH 3 EN MINITAB 17



CUADRO 5.7

COEFICIENTES DE LANGMUIR A pH 3 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

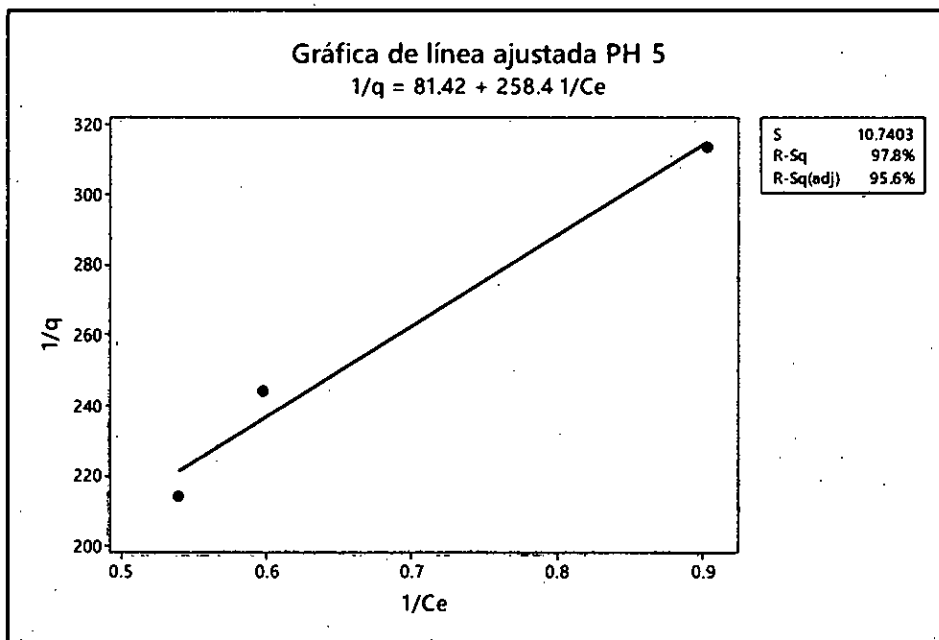
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	202.442	29.1702
Pendiente	58.638	26.2607

➤ El cuadro 5.7 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Langmuir para pH 3 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- Coeficiente de Correlación = 0.912656
- R-cuadrada = 83.2941%

GRAFICO 5.15

ISOTERMA DE LANGMUIR PARA PH 5 EN MINITAB 17



CUADRO 5.8

COEFICIENTES DE LANGMUIR A pH 5 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

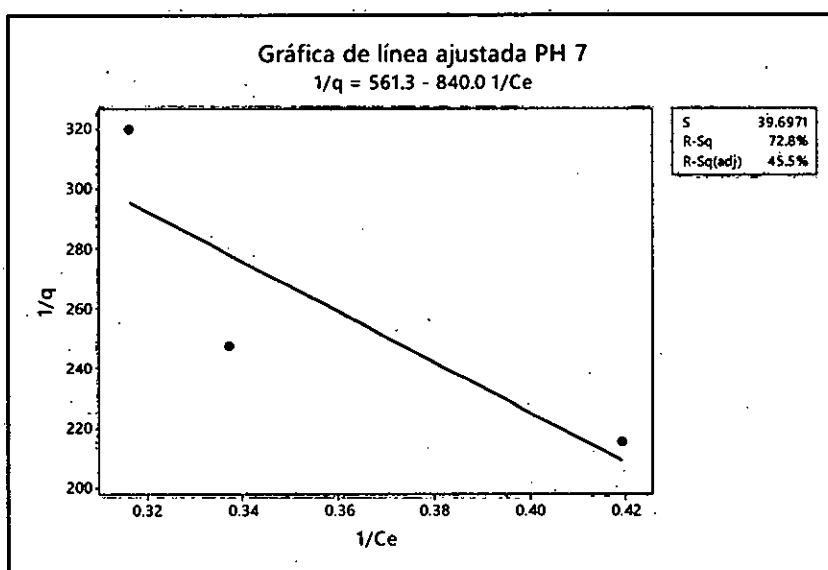
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	81.4247	27.1686
Pendiente	258.353	38.8843

➤ El cuadro 5.8 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS EN STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Langmuir para pH 5 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- Coeficiente de Correlación = 0.988863
- R-cuadrada = 97.7849 %

GRAFICO 5.16

ISOTERMA DE LANGMUIR PARA PH 7 EN MINITAB 17



CUADRO 5.9

COEFICIENTES DE LANGMUIR A pH 7 EN STATGRAPHICS

CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	561.289	185.212
Pendiente	-839.978	513.863

➤ El cuadro 5.9 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. El coeficiente de correlación de la isoterma de Langmuir para pH 7 según lo hallado en STATGRAPHICS CENTURION 16 es:

- Coeficiente de Correlación = 0.851971
- R-cuadrada = 72.5855 %

CUADRO 5.10

RESUMEN DE RESULTADOS DE ISOTERMA DE LANGMUIR

ISOTERMA LANGMUIR					
pH	$c_1 = 1/q_{MAX}$	$b_1 = 1/(b * q_{MAX})$	q_{MAX}	b	Coeficiente de correlación = R
pH3	202.442	58.638	0.00493969	3.4524	0.912656
pH5	81.4247	258.353	0.01228129	0.3152	0.988863
pH7	561.289	-839.978	0.00178161	-0.6682	0.112475

Interpretación de Resultados: Los resultados obtenidos del modelo matemático de Langmuir para cada pH de los graficos 5.14, 5.15 y 5.16, se presentan en el cuadro 5.10, en este se visualiza que el mayor valor de la constante b es para pH3 y el mejor coeficiente de correlación se encuentra en pH 5.

5.1.4. Comportamiento cinético.

Se tiene en las gráficas del comportamiento cinético 5.17, 5.18 y 5.19, la cual expresa la cantidad de adsorbato en miligramos, de acuerdo al pH utilizado, sobre gramos de adsorbente en todo el tiempo de contacto de 60 min, estos valores se evaluaron con dos modelos matemáticos para explicar la cinética de adsorción del biomaterial.

GRAFICO 5.17

CINÉTICA DE ADSORCIÓN pH 3 EN EXCEL 2016

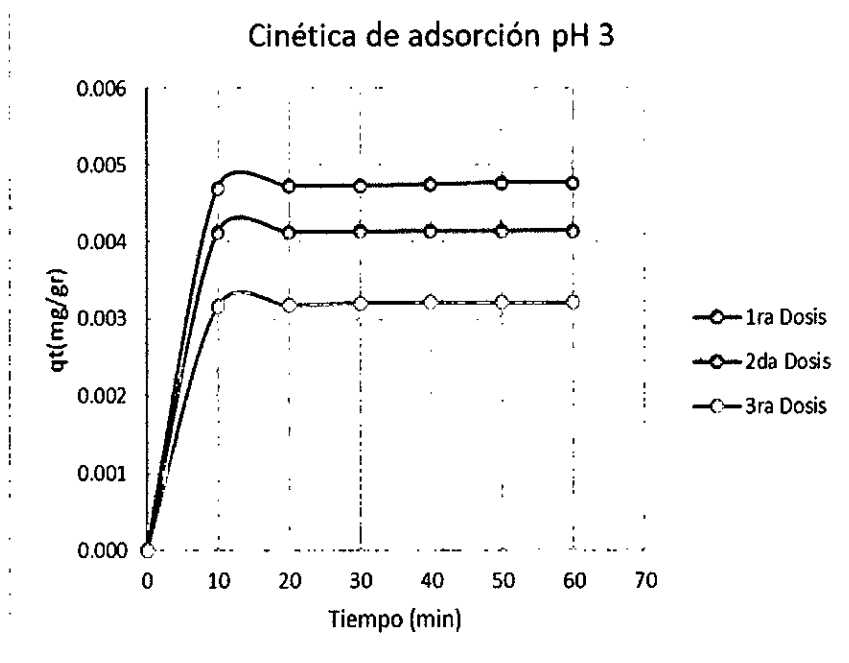


GRAFICO 5.18

CINÉTICA DE ADSORCIÓN pH 5 EN EXCEL 2016

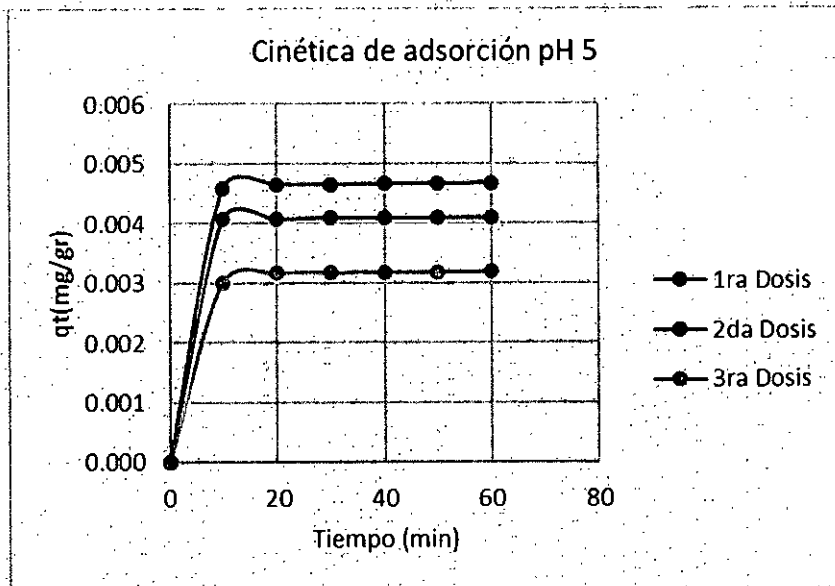
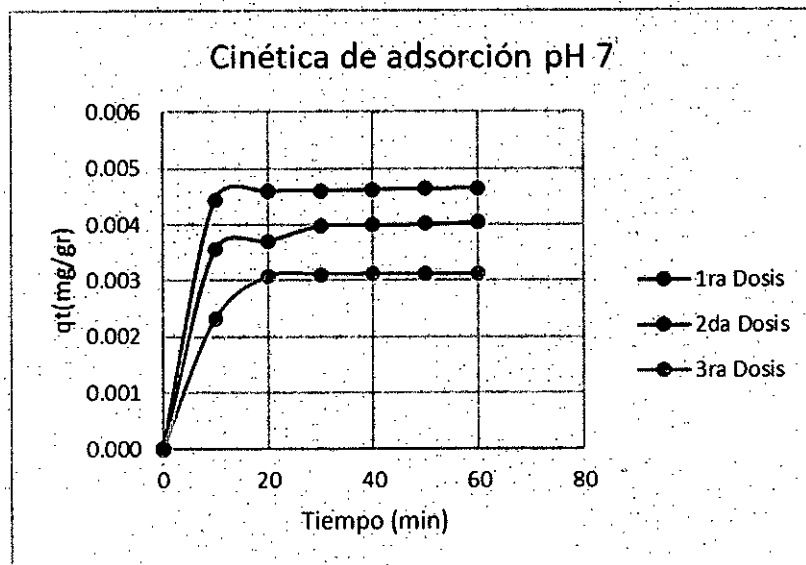


GRAFICO 5.19

CINÉTICA DE ADSORCIÓN pH 7 EN EXCEL 2016



Interpretación de gráficos: En los gráficos 5.17, 5.18, y 5.19 se evidencia la adsorción de mercurio por la biomasa modificada, en ellos se observan la efectiva adsorción del biomaterial desde el minuto 10, y se verifica que la

mayor adsorción de mercurio se presenta en la 1ra dosis, a continuación, se presenta los resultados obtenidos de los modelos cinéticos de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para pH 3 en las tres dosis formuladas en el cuadro 4.1. Para determinar el mejor modelo cinético se realizaron las evaluaciones estadísticas en el software MINITAB 17 y STATGRAPHICS CENTURION 16 (Ver los modelos cinéticos para pH 5 y 7 en anexo 10.6).

A. Modelo cinético de Pseudo Primer orden.

Se tiene la ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \dots \text{Ec}(5.9)$$

Donde:

q_t = cantidad adsorbida en un tiempo t ,

q_e = cantidad adsorbida en el equilibrio

k_1 = constante cinética de primer orden.

Despejando la Ecuación 5.9, se toma en cuenta límite de integración entre $t=0$ hasta $t=t$ y $q_t = q_t$ hasta $q_t = 0$ para la ecuación 5.10.

$$\frac{dq_t}{q_e - q_t} = k_1 \times dt \quad \dots \text{Ec. (5.10)}$$

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{q_e - q_t} = \int_0^t k_1 \times dt \quad \rightarrow \quad -\ln(q_e - q_t) /_0^{q_t} = k_1 \times t /_0^t$$

$$-\left(\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e - 0)\right) = k_1 \times t - k_1 \times 0$$

$$\left(\ln(q_e - q_t) - \ln(q_e)\right) = -k_1 \times t \quad \dots \text{Ec. (5.11)}$$

Linealizando la ecuación 5.11 se tiene la ecuación 5.12:

$$\ln q_e - k_1 t = \ln(q_e - q_t) \quad \dots \text{Ec}(5.12)$$

$$c_1 + b_1 \times t = \ln(q_e - q_t) \dots \text{Ec (5.13)}$$

Para encontrar el modelo cinético, se dio forma a los resultados según $\ln(q_e - q_t)$, los valores a utilizar para encontrar el modelo cinético se presentan en el cuadro 5.11, estos valores se utilizaran en la ecuación 5.13, finalmente se obtiene los gráficos 5.20, 5.21 y 5.22, las cuales son los modelos cinéticos de primer grado, a estos se les realizó la regresión lineal ajustada en el software MINITAB 17 y las evaluaciones en STATGRAPHICS CENTURION 16, en la que se utilizó regresión simple presentadas en los cuadros 5.12, 5.13 y 5.14.

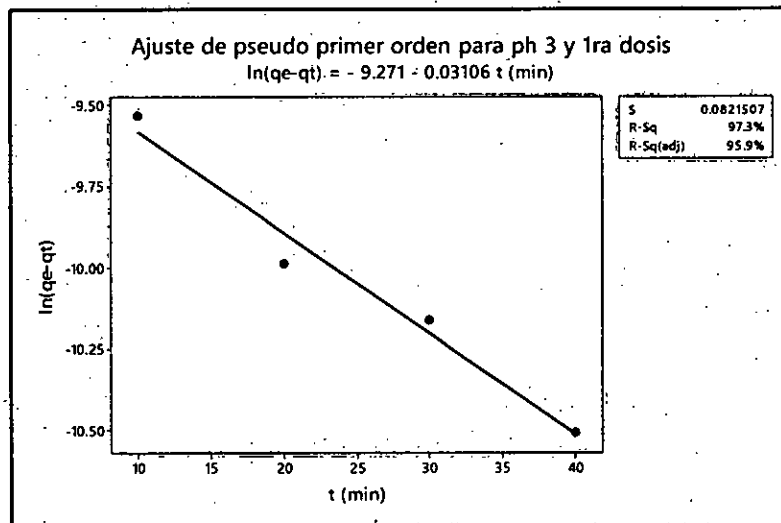
CUADRO 5.11

VALORES PARA PSEUDO PRIMER Y SEGUNDO ORDEN

Nº	pH	t (min)	Dosis	Ct (ug/l)	qt(mg/gr)	qe	ln(qe-qt)	1/qt	1/t
1	pH3	10	1ra_dosis	1.52	0.00469	0.00476	-9.536	213.23	0.100
2	pH3	20	1ra_dosis	0.96	0.00472	0.00476	-9.994	212.03	0.050
3	pH3	30	1ra_dosis	0.81	0.00472	0.00476	-10.167	211.71	0.033
4	pH3	40	1ra_dosis	0.57	0.00473	0.00476	-10.520	211.20	0.025
7	pH3	10	2da_dosis	1.37	0.00411	0.00413	-10.685	243.34	0.100
8	pH3	20	2da_dosis	1.26	0.00411	0.00413	-10.911	243.06	0.050
9	pH3	30	2da_dosis	1.02	0.00412	0.00413	-11.725	242.47	0.033
10	pH3	40	2da_dosis	0.96	0.00413	0.00413	-12.057	242.33	0.025
11	pH3	50	2da_dosis	0.92	0.00413	0.00413	-12.429	242.23	0.020
13	pH3	10	3ra_dosis	2.13	0.00316	0.00321	-9.923	316.76	0.100
14	pH3	20	3ra_dosis	1.73	0.00317	0.00321	-10.229	315.47	0.050
15	pH3	30	3ra_dosis	0.75	0.00320	0.00321	-12.357	312.34	0.033
16	pH3	40	3ra_dosis	0.65	0.00320	0.00321	-13.668	312.03	0.025
17	pH3	50	3ra_dosis	0.63	0.00321	0.00321	-14.471	311.97	0.020

GRAFICO 5.20

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 3 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.12

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 3 Y 1RA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

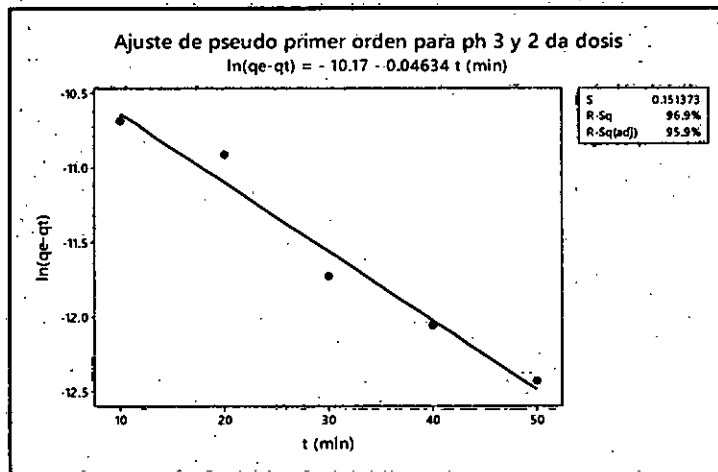
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-9.27073	0.100613
Pendiente	-0.0310626	0.00367388

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico.5.20. El cuadro 5.12 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 3 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.986298
- R-cuadrada = 97.2784 %

GRAFICO 5.21

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 3 Y 2DA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.13

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 3 Y 2DA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

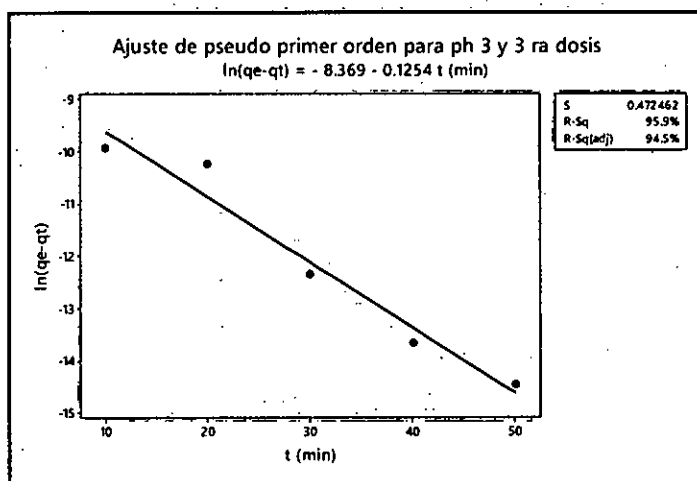
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-10.1711	0.158761
Pendiente	-0.0463408	0.00478684

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico 5.21. El cuadro 5.13 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS.CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 3 y 2da dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.984369
- R-cuadrada = 96.8982 %

GRAFICO 5.22

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 3 Y 3RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.14

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 3 Y 3RA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-8.36899	0.495522
Pendiente	-0.125351	0.0149406

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico 5.22. El cuadro 5.14 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isotérma del modelo de pseudo primer orden a pH 3 y 3ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.979348
- R-cuadrada = 95.9123 %

B. Modelo cinético de Pseudo Segundo orden.

Para este modelo utilizaremos la siguiente ecuación:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \dots \text{Ec}(5.14)$$

Despejando la ecuación 5.14 se tiene la ecuación 5.15.

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = k_2 dt \quad \dots \text{Ec. (5.15)}$$

Resolviendo la diferencial con límite de integración $t=0$ hasta $t=t$ y $q_t = q_t$ hasta $q_t = 0$, se tiene la ecuación 5.16.

$$\int_0^{q_t} \frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = \int_0^t k_2 dt \quad \dots \text{Ec. (5.16)}$$

$$-\left(\frac{1}{q_t - q_e}\right) \Big|_0^{q_t} = k_2 \times t \Big|_0^t$$

Reemplazando los límites definidos en la integral se tiene la ecuación 5.17

$$-\left(\left(\frac{1}{q_t - q_e}\right) - \left(\frac{1}{0 - q_e}\right)\right) = k_2 \times t - k_2 \times 0 \quad \dots \text{Ec. (5.17)}$$

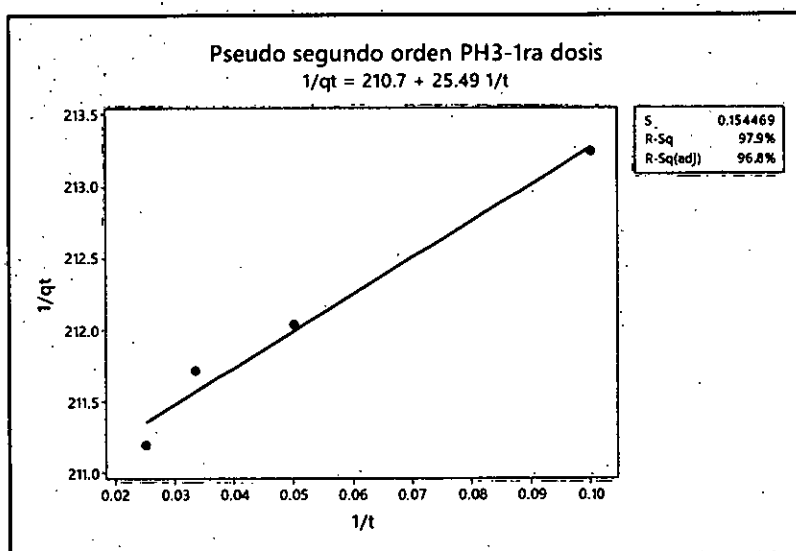
$$-\left(\left(\frac{1}{q_t - q_e}\right) + \left(\frac{1}{q_e}\right)\right) = k_2 \times t \quad \dots \text{Ec. (5.18)}$$

Despejando la ecuación 5.18 se tiene lo siguiente:

$$-\left(\frac{q_e + q_t - q_e}{q_t \times q_e - q_e^2}\right) = k_2 \times t$$

GRAFICO 5.23

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 3 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.15

**COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 3 Y 1RA DOSIS
EN STATGRAPHICS CENTURION 16**

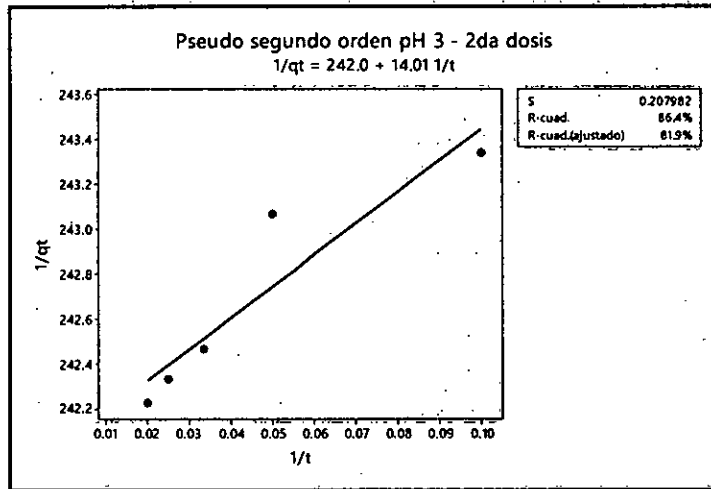
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	210.716	0.15838
Pendiente	25.4893	2.65482

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico 5.23. El cuadro 5.15 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 3 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.989325
- R-cuadrada = 97.8765 %

GRAFICO 5.24

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 3 Y 2DA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.16

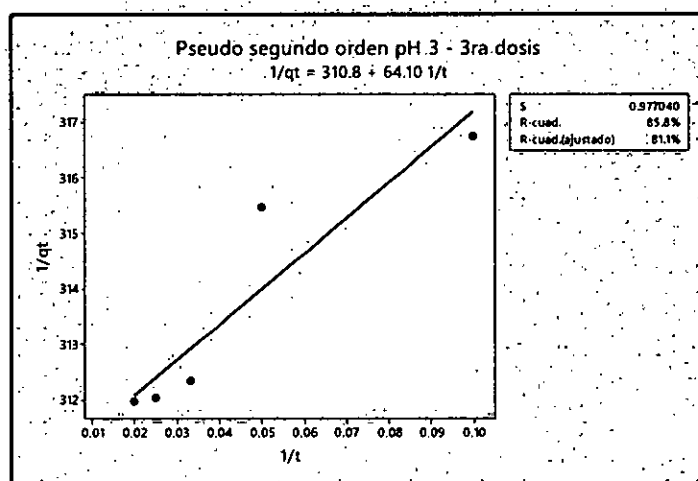
COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 3 y 2DA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	242.045	0.173448
Pendiente	14.0081	3.20584

- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico 5.24. El cuadro 5.16 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 3 y 2da dosis es:
 - Coeficiente de Correlación = 0.929629
 - R-cuadrada = 86.4211 %

GRAFICO 5.25

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 3 Y 3RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO 5.17

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 3 Y 3RA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	310.785	0.81481
Pendiente	64.098	15.0601

- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico 5.25. El cuadro 5.17 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 3 y 3ra dosis es:
 - Coeficiente de Correlación = 0.926239
 - R-cuadrada = 85.7919 %

CUADRO 5.18

RESUMEN DE RESULTADOS PARA PSEUDO PRIMER ORDEN

pH	Dosis	$c = \ln q_e$	$b = (-k_1)$	q_e (calculado)	k_1	q_e (Experim)	Variación porcentual de q_e (%)	Coefficiente de correlación = R
3	1ra_dosis	-9.271	-0.03106	9.414E-05	0.0311	0.004762	98.02	0.9863
3	2da_dosis	-10.171	-0.04634	3.826E-05	0.0463	0.004132	99.07	0.9844
3	3ra_dosis	-8.369	-0.12535	2.319E-04	0.1254	0.003206	92.77	0.9793
5	1ra_dosis	-8.812	-0.06706	1.489E-04	0.0671	0.004674	96.81	0.9719
5	2da_dosis	-9.681	-0.06376	6.247E-05	0.0638	0.004097	98.48	0.9339
5	3ra_dosis	-8.562	-0.07012	1.912E-04	0.0701	0.003190	94.01	0.8983
7	1ra_dosis	-8.161	-0.06119	2.855E-04	0.0612	0.004648	93.86	0.9669
7	2da_dosis	-6.870	-0.07613	1.038E-03	0.0761	0.004043	74.32	0.9598
7	3ra_dosis	-6.713	-0.12557	1.215E-03	0.1256	0.003124	61.09	0.9384

CUADRO 5.19

RESUMEN DE RESULTADOS PARA PSEUDO SEGUNDO ORDEN

pH	Dosis	$c_1 = (1/q_e)$	$b_1 = (1/(k_2 * q_e^2))$	q_e (calculado)	k_2	q_e (Experim)	Variación porcentual de q_e (%)	Coefficiente de correlación = R
3	1ra_dosis	210.72	25.49	4.746E-03	1741.96	0.00476	0.34	0.9893
3	2da_dosis	242.05	14.01	4.131E-03	4182.28	0.00413	0.02	0.9296
3	3ra_dosis	310.79	64.10	3.218E-03	1506.87	0.00321	0.36	0.9262
5	1ra_dosis	213.08	51.98	4.693E-03	873.41	0.00467	0.42	0.9855
5	2da_dosis	243.90	23.09	4.100E-03	2576.63	0.00410	0.08	0.8901
5	3ra_dosis	307.67	238.44	3.250E-03	396.99	0.00319	1.89	0.9626
7	1ra_dosis	213.15	116.29	4.692E-03	390.69	0.00465	0.93	0.9870
7	2da_dosis	240.93	422.24	4.151E-03	137.47	0.00404	2.66	0.9527
7	3ra_dosis	277.94	1455.08	3.598E-03	53.09	0.00312	15.18	0.9500

Interpretación de Resultados: Estos resultados obtenidos fueron establecidos a partir de la solución de Hg (II) preparada en laboratorio. Los parámetros del comportamiento cinético k_1 y k_2 , los coeficientes de correlación R y las capacidades de adsorción en equilibrio q_e , se muestran en el cuadro 5.18 para el modelo de pseudo primer orden y en el cuadro 5.19 para el modelo de pseudo segundo orden. De acuerdo a los resultados obtenidos, el porcentaje de adsorción máxima se presenta para la primera dosis cuya capacidad de adsorción en el equilibrio es el de mayor valor. Según Tejada, C et al. (2015, p. 115) este modelo se basa en la suposición de que el adsorbato se adsorbe en dos sitios activos en la biomasa.

5.2. Resultados finales.

5.2.1. Modelos matemáticos para la isoterma del proceso

De los resultados obtenidos para la evaluación de isotermas de Freundlich y Langmuir se obtuvo lo presentado en el cuadro 5.21.

CUADRO 5.20

TABLA DE COMPARACION DE ISOTERMAS

ISOTERMA LANGMUIR					
pH	$c_1 = 1/q_{MAX}$	$b_1 = 1/(b \cdot q_{MAX})$	q_{MAX}	b	Coefficiente de correlación = R
pH3	202.44	58.638	0.00494	3.4524	0.912656
pH5	81.425	258.353	0.01228	0.3152	0.988863
ISOTERMA FREUNDLICH					
pH	$c = \log K_f$	$b = 1/n$	K_f	n	Coefficiente de correlación = R
pH3	-2.319	0.815602	0.00479	1.2260882	0.999

Del cuadro 5.10 de la isoterma de Langmuir, se eligió los valores para pH 3 a pesar que los resultados para pH 5 tienen un mejor coeficiente de correlación, la decisión de elección fue realizada considerando la constante b y el coeficiente de correlación. Según McCabe et al (2007, p.880), la isoterma es altamente favorable cuando la constante b de la ecuación 5.6 es mayor a la unidad.

✓ **Isoterma de Freundlich**

Utilizando la ecuación 5.3 y reemplazando los valores del cuadro 5.20 se obtiene lo siguiente:

$$q = 0.00479 \times C_{eq}^{0.8156} \quad \dots \text{Ec. (5.22)}$$

✓ **Isoterma de Langmuir**

Utilizando la ecuación 5.6 y reemplazando los valores del cuadro 5.20 se obtiene lo siguiente:

$$q = \frac{0.017054856 \times C_e}{1 + 3.4524 \times C_e} \quad \dots \text{Ec(5.23)}$$

Finalmente, se visualiza las isotermas en el cuadro 5.20, del cual se eligió la de mayor coeficiente de correlación, así se determinó el Modelo de Freundlich que más se ajusta a la investigación.

5.2.2. Modelos matemáticos para la cinética de adsorción.

El cuadro 5.21 presenta los modelos aceptados por el criterio, la elección del mejor modelo cinético fue considerando el mayor coeficiente de correlación (R) y el de menor valor porcentual de la capacidad de adsorción (q_e).

CUADRO 5.21

VALORES ACEPTADOS PARA PSEUDO PRIMER Y SEGUNDO ORDEN

PSEUDO PRIMER ORDEN								
pH	Dosis	c = ln qe	b=(-k1)	qe (calculado)	k1	qe (experimental)	Variación porcentual de qe (%)	Coefficiente de correlación = R
3	1ra_dosis	-9.271	-0.03106	9.41E-05	0.0311	0.004762	98.02	0.9863
PSEUDO SEGUNDO ORDEN								
pH	Dosis	c1 = (1/qe)	b1 = (1/(k2*qe^2))	qe (calculado)	k2	qe (experimental)	Variación porcentual de qe (%)	Coefficiente de correlación = R
3	1ra_dosis	210.72	25.49	0.00475	1741.96	0.00476	0.34	0.9893

Finalmente obtener las siguientes ecuaciones:

✓ **Pseudo primer orden**

Utilizando la ecuación 5.12 se obtiene la ecuación 5.24 y reemplazando los valores del cuadro 5.21 se tiene:

$$e^{-k_1 t} = \frac{q_e - q_t}{q_e} \quad \dots Ec(5.24)$$

$$e^{-0.0311 \times t} = \frac{9.41 \times 10^{-5} - q_t}{9.41 \times 10^{-5}} \quad \dots Ec(5.25)$$

✓ **Pseudo segundo orden**

Utilizando la ecuación 5.20 y reemplazando los valores del cuadro 5.21 se obtiene lo siguiente:

$$\frac{1}{q_t} = 25.49 \times \frac{1}{t} + 210.72 \quad \dots Ec(5.26)$$

VI. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1. Contrastación de hipótesis con los resultados

a. Hipótesis Específicas

- a) Esta primera hipótesis señala que se obtuvieron datos experimentales utilizando variables de pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto para la remoción de Hg (II). Esto se visualiza en el cuadro 5.1, Anexo 10.7 y Anexo 10.8, y lo presentado en el gráfico 5.1, 5.2 y 5.3 estos denotan la incidencia directa de las variables para la obtención de los datos experimentales. Estas variables fueron elegidas luego del primer ensayo de prueba en laboratorio, la cual denotaba la adsorción de mercurio a condiciones acidas desde tiempos inferiores a 1 hora y con el doble de dosis planteada en el cuadro 4.5. En la interacción de variables del segundo ensayo presentadas en los graficos 5.5 y 5.7, se encontró el mayor porcentaje de adsorción en pH ácido, la cual fue del 100% de remoción de mercurio. En el gráfico 5.8, 5.9 y 5.10 se visualiza el mayor porcentaje de adsorción al utilizar la 1ra dosis, esta dosis contiene en mayor proporción carrageno semirefinado derivado de las algas marinas, por lo que se deduce como mejor adsorbente de Hg (II), en estos gráficos también se visualizan la incidencia del medio de acidez para la adsorción de mercurio (II). El tiempo es otra variable importante en nuestro proceso, ya que la adsorción de mercurio comienza desde el primer momento de contacto con el adsorbente, y se visualiza en los gráficos de cinética de adsorción 5.17,

5.18 y 5.19. en el que se observa la adsorción de la biomasa desde los 10 primeros minutos.

- b) La segunda hipótesis específica que se determinan las isothermas de Langmuir y Freundlich para la remoción de Hg(II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo. Para ello se linealizó los modelos matemáticos de las isothermas de Freundlich y Langmuir de las ecuaciones 5.1 y 5.6, los datos obtenidos experimentalmente fueron adecuados según las ecuaciones lineales de las isothermas, formando diagramas lineales a los que se les realizó un ajuste lineal. Estas isothermas dan información sobre la capacidad de adsorción de los adsorbentes y para encontrar la mayor capacidad se eligió el mejor modelo de isoterma cuyo coeficiente de correlación tienda a una relación lineal positiva perfecta. Los resultados de estos cálculos se presentan en la cuadro 5.6 para la isoterma de Freundlich y cuadro 5.10 para la isoterma de Langmuir.
- c) La tercera hipótesis señala que se obtiene el comportamiento cinético a partir de las ecuaciones 5.9 y 5.14 de pseudo primer orden y pseudo segundo orden respectivamente para la remoción de Hg(II), esto determinó la velocidad de adsorción del adsorbente, para ello escogimos un modelo cinético cuyo coeficiente de correlación tienda a una relación lineal positiva perfecta, además, la capacidad de adsorción en el equilibrio calculado y experimental deben poseer la menor variación porcentual. Los resultados de esta evaluación se presenta en las cuadros 5.17 y 5.18, con la cual se

encontró el modelo matemático que mejor se ajusta a la investigación que describe el comportamiento cinético.

b. Hipótesis General

- a) La evaluación realizada en los programas MINITAB y STATGRAPHICS a los resultados obtenidos presentados en las evaluaciones de diseños factoriales de las figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.4, en ellas se encuentran valores de p_value menores a 0.05, las cuales demuestran que la remoción de Hg (II) es favorable, por ende los modelos matemáticos utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (*Chondracanthus Chamissoi*) y quitina de desechos de cangrejo son viables, por lo tanto se acepta la hipótesis planteada.

6.2. Contrastación de resultados con otros estudios similares.

- a) Carro de Diego (2012), en la tesis experimental los materiales probados en el barrido presentan una alta capacidad de eliminación de mercurio a pH superior a 5. Mientras que la mayor adsorción encontrada en la presente tesis fue con pH menor a 5. Los modelos cinéticos desarrollados por Carro de Diego en las diferentes biomásas estudiadas muestran tiempos inferiores a 24 horas para alcanzar las condiciones de equilibrio y menos de 4 horas para alcanzar el 80% de remoción de mercurio. En contraste con la tesis presentada se alcanza el 100% de remoción de mercurio a los 50 min.
- b) Plaza Cazón (2012), en su investigación de tesis utilizó dos especies de algas marinas como biosorbentes (*M. pyrifera* y *U. pinnatifida*). Utiliza alginatos

para capturar Hg, mientras que en la tesis presentada se utilizó como bioadsorbente carragenina obtenida de la especie de alga *Chondracanthus Chamissoi*, además el tiempo de equilibrio de la investigación de Plaza Cazón para mercurio fue de 24 h, en contraste con los resultados obtenidos en la presente tesis fue de 50 minutos. Asimismo, la isoterma encontrada en su investigación fue la de Langmuir, mientras que en la tesis presentada se encontró como mejor modelo la de Freundlich.

- c) Paisio et al. (2012) realiza una revisión de estudios científicos en las que destaca, entre otros, la utilización de las algas como bioadsorbente de Hg, menciona al alga perteneciente al género *Scenedesmus*, *Chlorella* y *Oscillatoria*, de la cual se obtuvo porcentajes de adsorción 10-40% de Hg a partir de 100 mg/L, así también hace del alga *Dunaliella*, estas adsorben 67% de 30 mg/L de Hg(II) en una hora, todos los adsorbentes mencionados son biomásas vivas sin modificar, en la investigación realizada en la presente tesis se utilizó biomasa muerta modificada, y en comparación con la revisión científica de Paisio, se adsorbió el 100% de Hg a partir de 100ug/L, en tiempo de contacto de 50 min.
- d) Tejada Tovar et al. (2014) indican en su revisión científica que la capacidad de remoción de iones metálicos del biosorbente va a depender de ciertos parámetros controlables, con respecto a nuestra investigación comparamos el pH, los autores refieren que la adsorción de cationes suele estar favorecida para valores de pH superiores a 4,5, y la adsorción de aniones con valores

bajos de pH, entre 1,5 y 4. Por el contrario en la investigación de la presente se encontró la mejor remoción de mercurio con pH 3.

- e) Tejada Candelaria et al. (2015) en el estudio experimental que realizaron se logró un porcentaje máximo de hasta 93% de eliminación de mercurio después de 200 minutos de tiempo de contacto, en biomásas muertas de cáscaras de ñame y bagazo de palma modificadas con ácido cítrico, en contrastación con la presente investigación, se utilizó como modificador de algas marinas KOH y para los caparzones de cangrejos NaOH y HCl, con los cuales se logró la remoción máxima del 100 % de Hg en 60 minutos de operación, asimismo los autores concluyen que el modelo cinético de adsorción de Hg (II) es de pseudo segundo orden con una superficie adsorbente heterogénea y encontró una mejor adaptación a los datos experimentales utilizando el modelo isotérmico de Freundlich. Estos últimos concuerdan con lo obtenido en la presente tesis, aun cuando se utilizaron diferentes adsorbentes en ambas investigaciones.

VII. CONCLUSIONES

Se lograron todos los objetivos específicos y el objetivo general planteados en la presente tesis, de esta manera se concluye lo siguiente:

- a) Se obtuvieron datos experimentales encontrando el 100% de remoción de Hg (II) utilizando los siguientes parámetros: pH igual a 3, primera dosis equivalente a 2 gr de carragenina semirrefinado y 0.1 gr de quitina, y tiempo de contacto de 50 min.
- b) Se encontró el mejor ajuste en la isoterma de Freundlich en medio ácido a pH igual a 3, cuyo coeficiente de correlación lineal tiende a una relación lineal positiva la cual es 0.999, este modelo nos da una adsorción favorable con constante $n = 1.2261$
- c) Se concluye que el mejor modelo cinético es el de pseudo segundo orden con pH 3 y primera dosis, presenta el mayor coeficiente de correlación de 0.9893, además la diferencia entre la capacidad de adsorción calculado y experimental tienen una variación porcentual de 98.02%.
- d) Finalmente, se establecen los siguientes modelos matemáticos:

Modelo de Isoterma de Freundlich: $q = 0.00479 \times C_{eq}^{0.8156}$

Modelo cinético de Pseudo Segundo orden: $\frac{1}{q_t} = 25.49 \times \frac{1}{t} + 210.72$

VIII. RECOMENDACIONES

- a) Plantear investigaciones orientadas a la recuperación de otros metales utilizando las biomosas estudiadas.
- b) Continuar con el estudio de otros modelos de isotermas de adsorción utilizando las biomosas estudiadas.
- c) Continuar con el estudio de otros modelos para el comportamiento cinético utilizando las biomosas estudiadas.
- d) Profundizar la investigación a nivel bioquímico de los grupos funcionales existentes en las biomosas utilizadas, para un mejor uso del biosorbente y la modificación de estos a nivel físico y químico, las cuales potencien el nivel de adsorción, tanto para minimizar el tiempo de contacto y el porcentaje de adsorción.

IX. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBARRACÍN HERRERA, Francisco. **Capacidad de adsorción para remover el ion metálico Pb (II) por el tanino de la cáscara de tarwi (lupinus mutabilis sweet), de las aguas del rio Ramis Puno, Perú.** Tesis Doctoral. Perú. Universidad Nacional del Altiplano. 2014.
2. AL-HOMAIDAN Ali A, AL-HOURI Hadeel J, AL-HAZZANI Amal A, ELGAALY Gehan, MOUBAYED Nadine M.S. **Biosorption of copper ions from aqueous solutions by Spirulina platensis biomass Arabian.** Journal of Chemistry. Vol 7: 57 to 62. May 2013.
3. ARIAS FIDIAS G. El Proyecto de Investigación. **Introducción a la metodología científica.** República Bolivariana de Venezuela. Editorial Episteme. Sexta edición. 2012.
4. BAIRD, Colin y CANN, Michael. **Química Ambiental.** Barcelona, España. Editorial Reverte. 2014.
5. CARRO DE DIEGO, Leticia M. **Eliminación de mercurio de efluentes acuosos con materiales de bajo coste: proceso combinado de bioadsorción-reducción.** Tesis Doctoral. España. Universidade da Coruña. 2012.
6. DECRETO SUPREMO N° 004-2017-MINAM. **Aprueban estándares de calidad ambiental (ECA) para agua y establecen disposiciones complementarias.** Diario Oficial El Peruano. Lima, Perú. 7 de junio de 2017.

7. DELGADO HUALLPA, Serapio. **Evaluación de escamas de pescado como adsorbente de metales pesados de agua residual.** Tesis para optar el título profesional de Ingeniero Químico. Perú. Universidad Nacional de Ingeniería. 2013.
8. ESCOBAR - SIERRA, D. M; OSSA - OROZCO, C. P; QUINTANA, M. A. Y OSPINA, W. A. **Optimización de un protocolo de extracción de quitina y quitosano desde caparazones de crustáceos.** Revista Scientia et Technica. Vol 18(1): 260 a 266. 2013.
9. GARCÉS JARABA, Luz Ercilia y COAVAS ROMERO, Susana Cecilia. **Evaluación de la capacidad de adsorción en la cáscara de naranja (citrus sinensis) modificada con quitosano para la remoción de Cr (VI) en aguas residuales.** Proyecto de grado presentado para optar al título de Ingeniero Químico. Colombia. Universidad de Cartagena. 2012.
10. GARZON SANTAMARIA, Jorge Armando; GONZALEZ LOPEZ, Luis Alfredo. **Adsorción de Cr (VI) utilizando carbón activado a partir de cáscara de naranja.** Proyecto de Grado. Colombia. Universidad de Cartagena. 2012.
11. HATAIRAT SUKPREABPROM, ORN-ANONG ARQUERO, WIMOL NAKSATA, PONLAYUTH SOOKSAMITI and SORAPONG JANHOM. **Isotherm, Kinetic and Thermodynamic Studies on the Adsorption of Cd (II) and Zn (II) ions from Aqueous Solutions onto Bottom Ash.** International Journal of Environmental Science and Development. Vol. 5(2): 165 to 170. April 2014.

12. HERNÁNDEZ DOMÍNGUEZ, María del Rosario; NAVA MARTÍNEZ, Modesto y ROJAS CRUZ, Luis Ernesto. **Análisis de perfil de textura y caracterización de carrageninas para uso en productos cárnicos.** Revista Ciencias de la Salud ECORFAN - Bolivia. Vol 3(7): 1 a 5. junio 2016.
13. JARAMILLO LÓPEZ, C y PATIÑO LÓPEZ, C. P. **Sistema de biosorción de metales pesados de los lixiviados del relleno sanitario la esmeralda de la ciudad de manizales.** Tesis Para Obtención del Título De Magister. Colombia. Universidad De Manizales. 2014.
14. KURNIATI, Evi. **Bioremediation of mercury contaminated soil using aspergillus flavus strain KRP1.** Doctoral Dissertation. Japan. Yamaguchi University. 2014.
15. MANCILLA MARTÍNEZ, Jorge. **Factibilidad Técnica-Económica de una Planta de Carragenina Kappa I.** Proyecto de Titulación. Chile. Pontificia Universidad Católica de Valparaíso. 2012.
16. MCCABE, Warren L; SMITH, Julian C; HARRIOT, Peter. **Operaciones Unitarias en Ingeniería Química.** México. McGRAW – HILL / INTERAMERICANA EDITORES, S.A. Séptima Edición. 2007.
17. NURCAHYA DEWI Eko, DARMANTO and AMBARIYANTO. **Characterization and quality of semi refined carrageenan (SCR) products from different coastal waters based on Fourier transform infrared technique.** Journal of Coastal Development. Volume 16(1): 25 to 31. October. 2012.

18. NURCAHYA DEWI Eko, IBRAHIM RATNA and SUHARTO SLAMET. **Morphological Structure Characteristic and Quality of Semi Refined Carrageenan Processed by Different Drying.** *Procedia Environmental Sciences.* Vol 23 (2015): 116 – 122. January 2015.
19. PAISIO, C.E., GONZÁLEZ, P.S., TALANO, M.A., AGOSTINI, E. **Remediación biológica de mercurio: recientes avances.** *Revista Latinoamericana de Biotecnología Ambiental y Algal.* Vol 3(2): 119 a 146. julio - diciembre 2012.
20. PLAZA CAZÓN, Josefina. **Remoción de metales pesados empleando algas marinas.** Tesis Doctoral. Argentina. Universidad Nacional de la Plata. 2012.
21. POLO GALINDO, Ignacio María. **Sostenibilidad: Obtención de Quitina a partir de Sustancias de desecho.** Trabajo fin de grado. España. Universidad de Sevilla. 2016.
22. ROSERO VALLES, Dalila Estefanía. **Fundamento y Aplicaciones de Sistemas de Especiación con “Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (LC-ICP-MS y GC-ICP-MS).** Tesis para licenciatura. Ecuador. Pontificia Universidad Católica del Ecuador. 2017.
23. SAN MIGUEL, Guillermo y GUTIERREZ MARTIN, Fernando. **Tecnologías para el uso y transformación de biomasa energética.** España. Ediciones Mundi-Prensa. Primera edición. 2015.
24. TEJADA, C., VILLABONA, Á., & RUIZ, V. **Biomasa residual para remoción de mercurio y cadmio: una revisión.** *Revista Ingenium.* Vol 6(14): 11 a 21. noviembre. 2012.

25. TEJADA TOVAR, C; VILLABONA ORTIZ, A. y GARCÉS-JARABA, L. **Adsorción de metales pesados en aguas residuales usando materiales de origen biológico.** Revista Tecno Lógicas. Vol 18 (34):110 a 123. octubre 2014.
26. TEJADA TOVAR, C; VILLABONA ORTIZ, A. y NÚÑEZ ZARUR, J. **Uso de biomasas para la adsorción de plomo, níquel, mercurio y cromo.** Revista Ingenium. Ciencia y Tecnología. Vol 9 (24): 41 a 51. junio 2015.
27. TEJADA, C; HERRERA, A. y RUIZ, E. **Cinética e isoterma de bioadsorción de Hg (II) usando materiales residuales tratados con ácido cítrico.** Revista Ingeniería y Competitividad. Vol 18(1): 113 a 123. octubre 2015.
28. THOMAS Robert. **Practical guide to ICP-MS. A tutorial for beginners.** Londres. Taylor & Francis Group, LLC. Third edition. 2013.
29. TORRES HERNÁNDEZ, Yaret G; ALTAMIRANO TORRES, Alejandro. **Síntesis y caracterización de quitina a partir de exoesqueletos de camarón para su uso como material de refuerzo.** Revista Ingenierías. Vol 18(66): 39 a 44. Enero – marzo 2015.
30. TRELLES BAUTISTA, Jesús Antonio. **Biosorción de arsénico en medio acuoso empleando biomasas vegetales inertes.** Tesis para optar el grado académico de maestro en ciencias. Perú. Universidad Nacional de Ingeniería. 2013.

31. VALDERRAMA MENDOZA, Santiago. **Pasos para evaluar proyectos de investigación científica cuantitativa, cualitativa y mixta.** Lima. Editorial San Marcos. 2da Edición. 2013.
32. VIZCAÍNO MENDOZA, L y FUENTES MOLINA, N. **Biosorción de Cd, Pb y Zn por biomasa pre tratada de algas rojas, cáscara de naranja y tuna.** Revista Ciencia e Ingeniería Neogranadina. Vol 25(1): 43 a 60. diciembre 2014.
33. ACUISUR, Compañía líder en Perú en cultivo de algas. **Chondracanthus Chamissoi.** Disponible en: <http://acuisurperu.com/pf/chondracanthus-chamissoi/>. articulo web. Consultada el 10 de agosto del 2017.
34. IMARPE, Instituto del mar del Perú. **Detalle de Macroalga.** Disponible en: http://www.imarpe.pe/imarpe/pag_macroalgas_detalle.php?id_especie=000100. articulo web. Consultada el 26 de octubre de 2017
35. IMARPE, Instituto del mar del Perú. **Cangrejo Violáceo.** Disponible en: http://www.imarpe.gob.pe/huacho/Paginas/especies_inv_cangrejo.html. articulo web. Consultada el 20 de octubre de 2017.

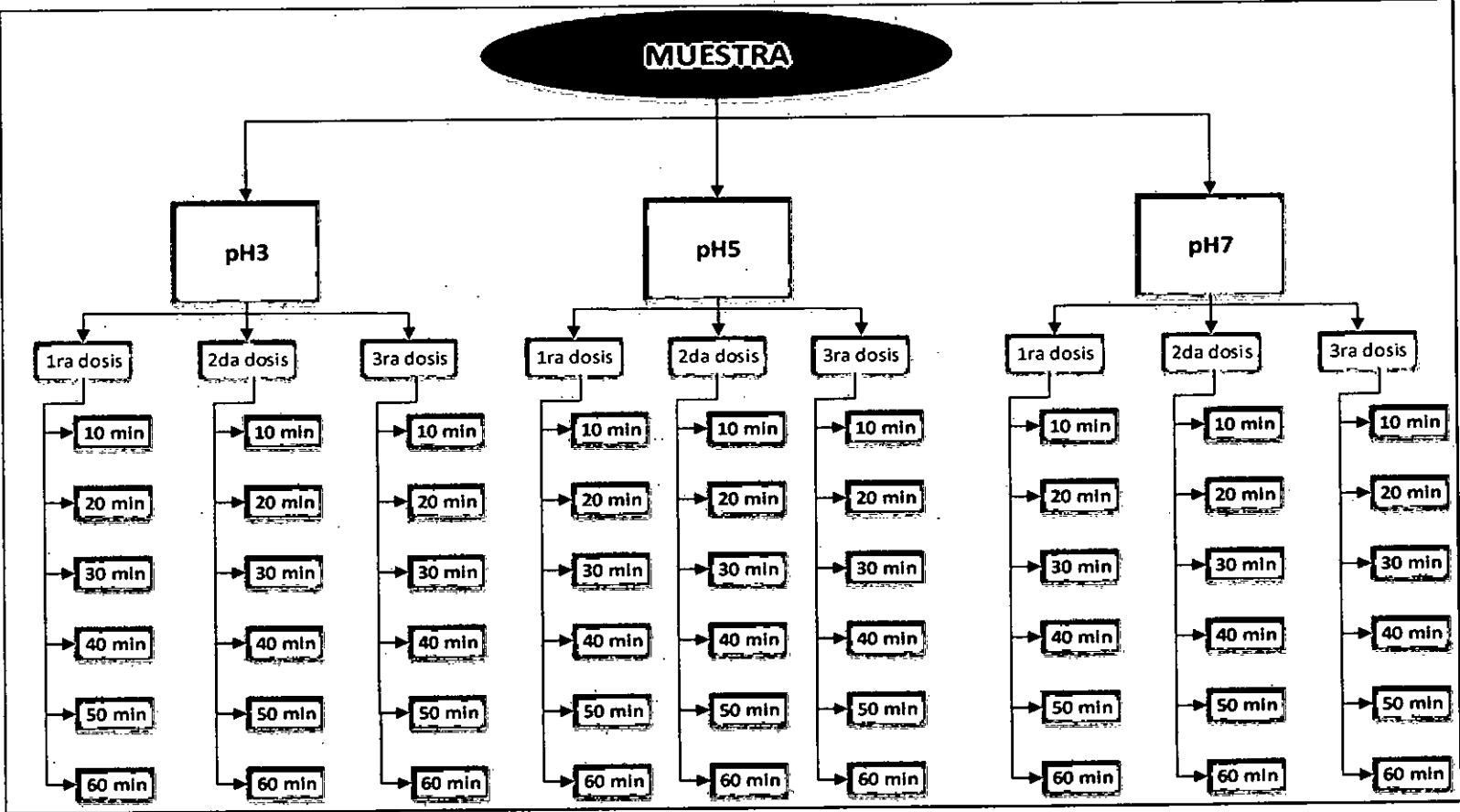
X. ANEXOS

10.1. Matriz de consistencia

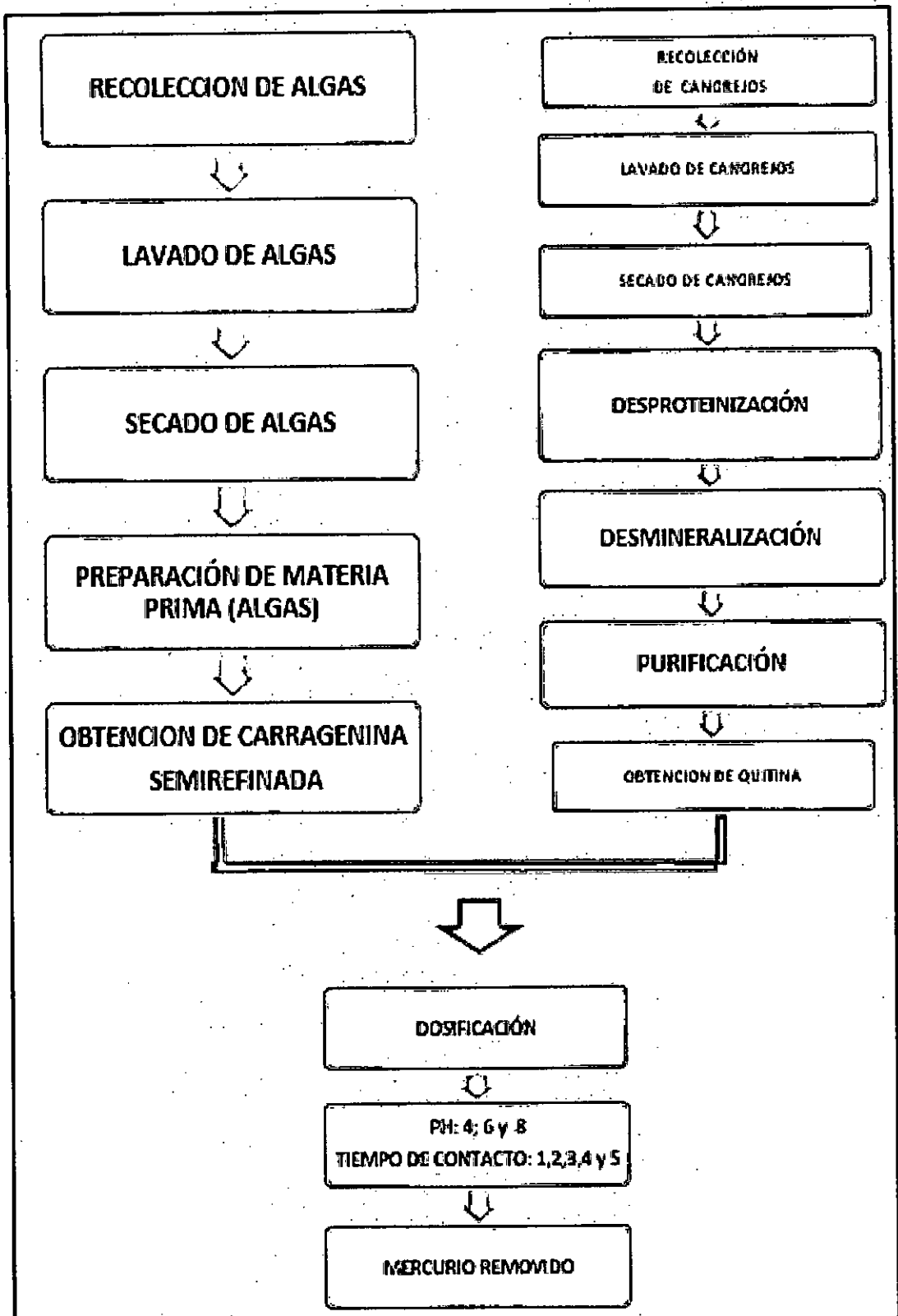
Título: Modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo

PROBLEMA GENERAL	OBJETIVO GENERAL	HIPÓTESIS GENERAL	VARIABLE DEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
¿Cuáles serán los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo?	Establecer los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	Se establecen los modelos matemáticos para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo, mediante los modelos de isoterma y cinética de adsorción.	Y = Modelos matemáticos	• %	Y1 = Coeficiente de correlación	Software Minitab / Software Statgraphics
PROBLEMAS ESPECÍFICOS	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	HIPÓTESIS ESPECÍFICAS	VARIABLE INDEPENDIENTE	DIMENSIONES	INDICADORES	MÉTODO
a) ¿Cómo obtener datos experimentales para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo?	a) Obtener datos experimentales para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	a) Se obtienen datos experimentales utilizando variables de pH, cantidad de adsorbente y tiempo de contacto para la remoción de Hg (II).	X = Datos experimentales	• acidez • min • gr	X1 = pH X2 = Tiempo de Contacto X3 = Masa de adsorbente	APHA Method 4500-H+ B: Electrometric method. Diseño factorial completo general /ANOVA/Diseño de Taguchi. Method 200.8, Revision 5.4: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry
b) ¿De qué manera determinar la isoterma para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo?	b) Determinar la isoterma para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	b) Se determinan las isotermas de Langmuir y Freundlich para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	W = Capacidad de adsorción.	mg/g	W1 = Masa de adsorbato en masa de adsorbente	Software Minitab / Software Statgraphics
c) ¿De qué forma obtener el comportamiento cinético para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo?	c) Obtener el comportamiento cinético para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada por carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	d) Se obtiene el comportamiento cinético a partir de las ecuaciones de pseudo primer orden y pseudo segundo orden para la remoción de Hg (II) utilizando biomasa preparada con carragenina de algas marinas (Chondracanthus Chamissoi) y quitina de desechos de cangrejo.	Z = Velocidad de adsorción	(mg/g) /min	Z1 = Concentración adsorbida en el tiempo	Software Minitab / Software Statgraphics

10.2. Diseño factorial completa del experimento



10.3. Diagrama de bloques del procedimiento experimental



10.4. Imágenes del proceso de remoción de Hg (II)

➤ Primera etapa: Preparación de Adsorbentes

a. Preparación de Muestras Biológicas

FIGURA A1

LAVADO DE ALGAS MARINAS



Nota: Tomado en el Laboratorio de alimentos de la FIQ - UNAC

FIGURA A2

DESECHOS DE CANGREJOS



Nota: Tomado en el Laboratorio de alimentos de la FIQ - UNAC

FIGURA A3

ALGAS MARINAS Y CAPARAZONES DE CANGREJOS LIMPIOS



Nota: Tomado en el Laboratorio de alimentos de la FIQ - UNAC

FIGURA A4

SECADO DE ALGAS MARINAS AL MEDIO AMBIENTE



Nota: Tomado en el Laboratorio de alimentos de la FIQ - UNAC

FIGURA A5

SECADO DE CAPARAZONES DE CANGREJO A 40°C



Nota: Tomado en el laboratorio externo privado ubicado en Cercado de Lima

b. Obtención de Carragenina semirrefinado:

FIGURA A6

PESADO DE ALGAS MARINAS



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A7

PREPARACION DE ALGAS MARINAS PARA LA EXTRACCION



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A8

PREPARACION DE ALGAS MARINAS PARA LA EXTRACCION



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A9

CALENTAMIENTO DE LAS ALGAS MARINAS CON AGITACIÓN

CONSTANTE



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A10

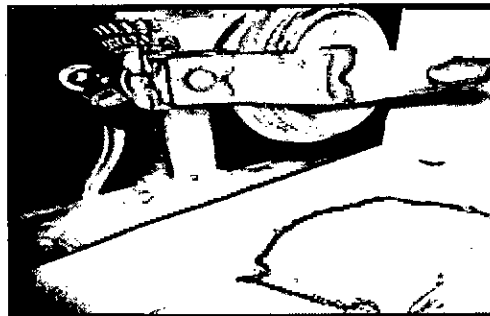
SECADO DE ALGAS MARINAS A 50°C



Nota: Tomado en el laboratorio externo privado ubicado en Cercado de Lima

FIGURA A11

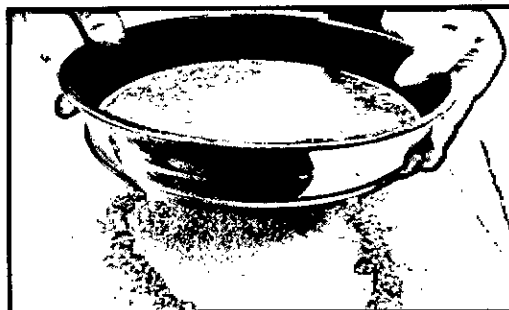
TRITURADO DE ALGAS MARINAS SECAS



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A12

TAMIZADO DE ALGAS MARINAS SECAS CON MALLA N° 20

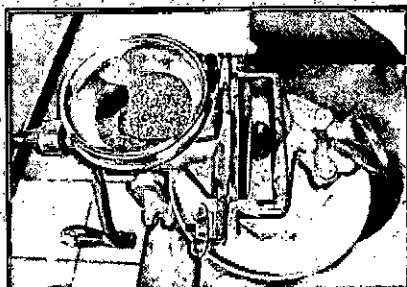


Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

c. Obtención de Quitina.

FIGURA A13

MOLIENDA DE CASCARON DE CANGREJO.



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A14

DESPROTEINIZACION DE CANGREJOS CON NaOH 3.5%



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A15

DESMINERALIZACION DE CANGREJOS CON HCL



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

➤ **Segunda etapa: Pruebas experimentales para remoción de mercurio**

FIGURA A16

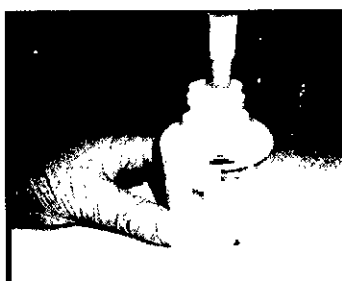
PESAJE DE DOSIS



Nota: Tomado en el laboratorio externo privado ubicado en Cercado de Lima

FIGURA A17

PREPARACION DE SOLUCION SINTETICA DE MERCURIO



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A18

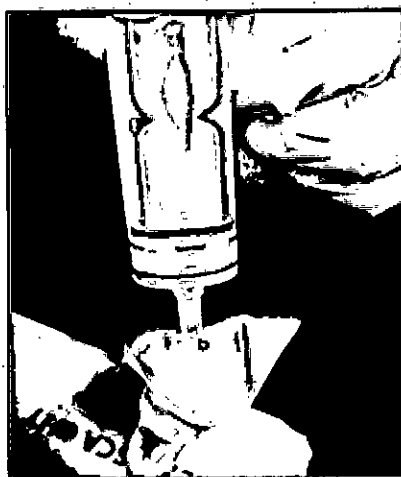
AGITACION TIPO BATCH. TOMA DE ALICUOTA



Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

FIGURA A19

FILTRADO DE LA MUESTRA

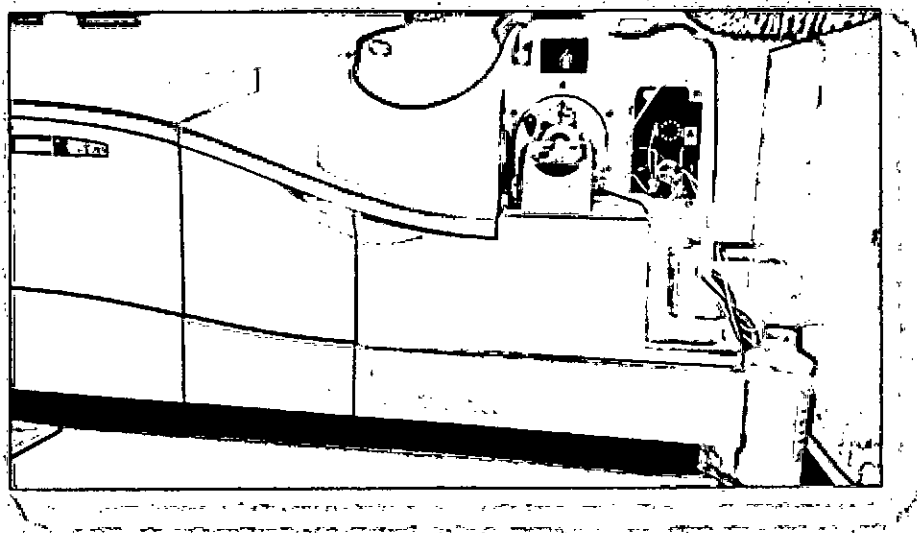


Nota: Tomado en el laboratorio externo ubicado en San Juan de Miraflores - Lima

➤ **Tercera etapa: Análisis de muestras por Espectrometría de masas**

FIGURA A20

ANALISIS DE MUESTRAS CON EQUIPO ICPMS



Nota: Tomado en el laboratorio externo privado ubicado en el Callao

10.5. Resultados de cantidad adsorbida a pH 5 y pH 7⁵

Nº	pH	t (min)	Dosis	Co(mg/L)	Ct (mg/L)	C _{ADSORBIDA}	% C _{ADSORBIDA}
19	pH5	10	1ra Dosis	0.1	0.003863	0.096137	96.14
20	pH5	20	1ra Dosis	0.1	0.002399	0.097601	97.60
21	pH5	30	1ra Dosis	0.1	0.002294	0.097706	97.71
22	pH5	40	1ra Dosis	0.1	0.002114	0.097886	97.89
23	pH5	50	1ra Dosis	0.1	0.001955	0.098045	98.04
24	pH5	60	1ra Dosis	0.1	0.001853	0.098147	98.15
25	pH5	10	2da Dosis	0.1	0.002440	0.097560	97.56
26	pH5	20	2da Dosis	0.1	0.002330	0.097670	97.67
27	pH5	30	2da Dosis	0.1	0.001806	0.098194	98.19
28	pH5	40	2da Dosis	0.1	0.001766	0.098234	98.23
29	pH5	50	2da Dosis	0.1	0.001756	0.098244	98.24
30	pH5	60	2da Dosis	0.1	0.001672	0.098328	98.33
31	pH5	10	3ra Dosis	0.1	0.006873	0.093127	93.13
32	pH5	20	3ra Dosis	0.1	0.001926	0.098074	98.07
33	pH5	30	3ra Dosis	0.1	0.001581	0.098419	98.42
34	pH5	40	3ra Dosis	0.1	0.001426	0.098574	98.57
35	pH5	50	3ra Dosis	0.1	0.001384	0.098616	98.62
36	pH5	60	3ra Dosis	0.1	0.001107	0.098893	98.89
Nº	pH	t (min)	Dosis	Co(mg/L)	Ct (mg/L)	C _{ADSORBIDA}	%
37	pH7	10	1ra Dosis	0.1	0.006730	0.093270	93.27
38	pH7	20	1ra Dosis	0.1	0.003637	0.096363	96.36
39	pH7	30	1ra Dosis	0.1	0.003199	0.096801	96.80
40	pH7	40	1ra Dosis	0.1	0.003006	0.096994	96.99
41	pH7	50	1ra Dosis	0.1	0.002673	0.097327	97.33
42	pH7	60	1ra Dosis	0.1	0.002383	0.097617	97.62
43	pH7	10	2da Dosis	0.1	0.014607	0.085393	85.39
44	pH7	20	2da Dosis	0.1	0.010953	0.089047	89.05
45	pH7	30	2da Dosis	0.1	0.004502	0.095498	95.50
46	pH7	40	2da Dosis	0.1	0.003982	0.096018	96.02
47	pH7	50	2da Dosis	0.1	0.003690	0.096310	96.31
48	pH7	60	2da Dosis	0.1	0.002965	0.097035	97.03
49	pH7	10	3ra Dosis	0.1	0.028436	0.071564	71.56
50	pH7	20	3ra Dosis	0.1	0.004854	0.095146	95.15
51	pH7	30	3ra Dosis	0.1	0.003608	0.096392	96.39
52	pH7	40	3ra Dosis	0.1	0.003345	0.096655	96.66
53	pH7	50	3ra Dosis	0.1	0.003307	0.096693	96.69
54	pH7	60	3ra Dosis	0.1	0.003163	0.096837	96.84

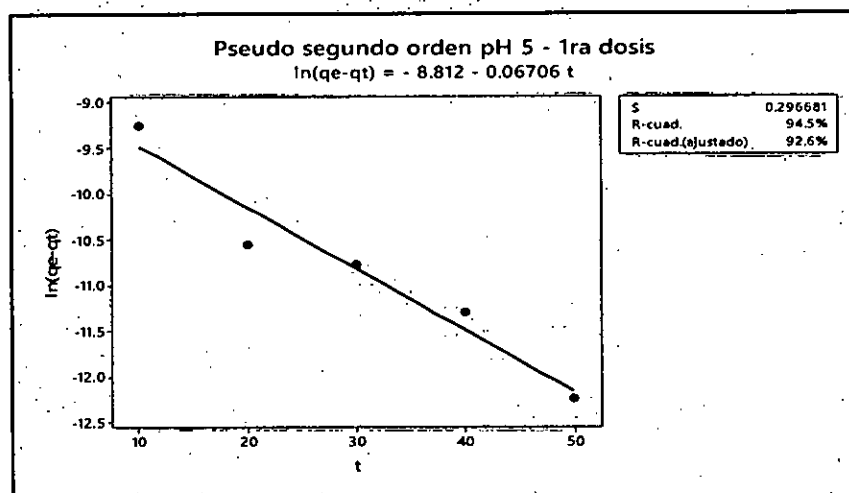
⁵ El Cuadro 5.1 fue elaborado de los resultados obtenidos experimentalmente, sin embargo, el programa URKUND lo referencia como plagio y deriva a la dirección: <https://www.facebook.com/raph.bonnard>, la cual es una cuenta de Facebook, que no tiene relación con la presente tesis, se revisó cada foto en la cuenta y no se visualiza tabla alguna que se asemeje a lo presentado.

10.6. Comportamiento cinético para pH 5 y pH 7

a. Modelo cinético de pseudo primer orden.

GRÁFICO A1

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 5 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A1

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 5 Y 1RA DOSIS EN

STATGRAPHICS CENTURION 16

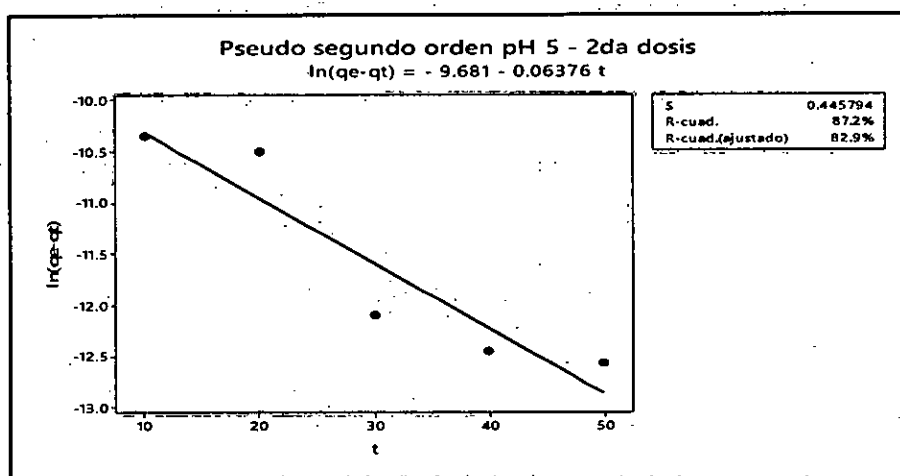
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-8.812	0.311166
Pendiente	-0.067064	0.00938201

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A1. El cuadro A1 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 5 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.971876
- R-cuadrada = 94.4543 %

GRAFICO A2

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 5 Y 2DA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A2

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 5 Y 2DA DOSIS EN

STATGRAPHICS CENTURION 16

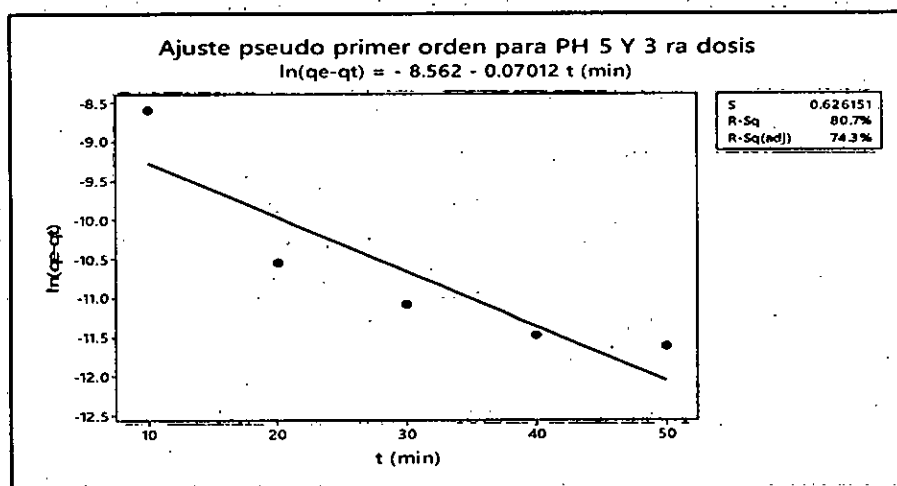
	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-9.68078	0.467553
Pendiente	-0.0637571	0.0140972

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A2. El cuadro A2 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 5 y 2da dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.933859
- R-cuadrada = 87.2093 %

GRÁFICO A3

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 5 Y 3RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A3

COEFICIENTES DE PSEUDO-PRIMER ORDEN A pH 5 Y 3RA DOSIS EN

STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-8.56225	0.656713
Pendiente	-0.070115	0.0198006

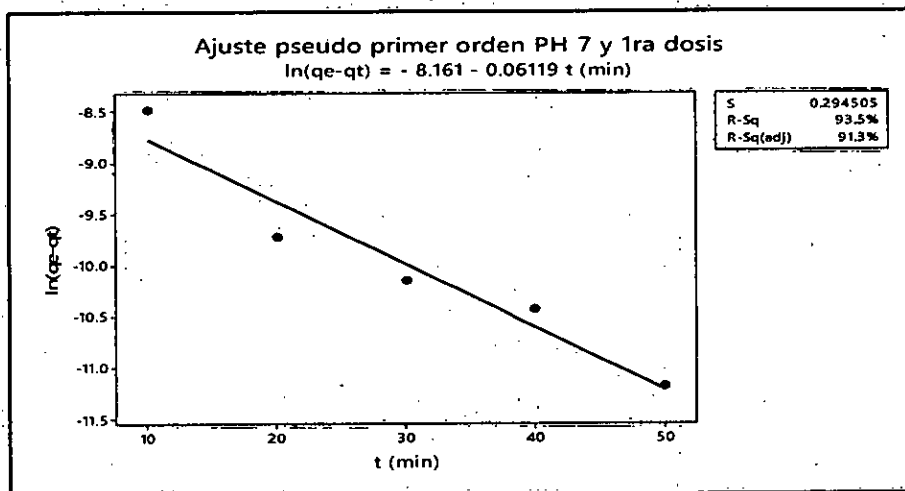
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A3. El cuadro A3 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 5 y 3ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.898297
- R-cuadrada = 80.6938 por ciento

GRAFICO A4

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 7 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A4

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 7 Y 1RA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-8.16112	0.30888
Pendiente	-0.0611881	0.00931308

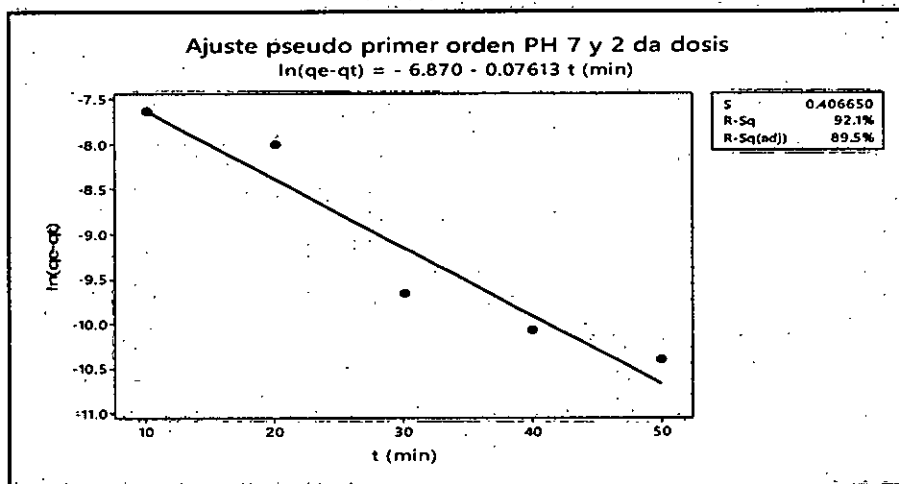
➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A4. El cuadro A4 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de

correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 7 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.966963
- R-cuadrada = 93.5018 porciento

GRAFICO A5

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 7 Y 2DA DOSIS MINITAB 17



CUADRO A5

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 7 Y 2DA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-6.87027	0.426497
Pendiente	-0.076133	0.0128594

➤ Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A5. El cuadro A5 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de

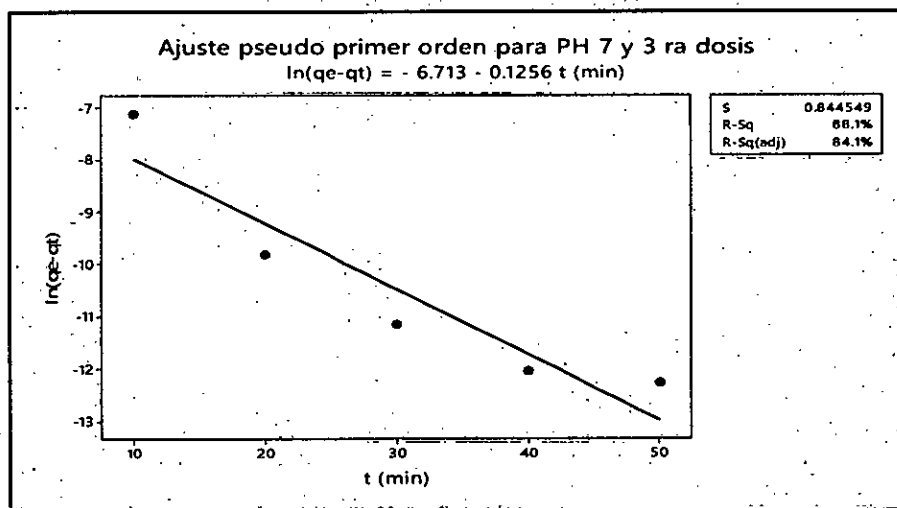
correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 7 y

2da dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.95977
- R-cuadrada = 92.1159 %

GRAFICO A6

PSEUDO PRIMER ORDEN PARA pH 7 Y 3RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A6

COEFICIENTES DE PSEUDO PRIMER ORDEN A pH 7 Y 3RA DOSIS EN

STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	-6.71275	0.88577
Pendiente	-0.125567	0.026707

- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A6. El cuadro A6 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

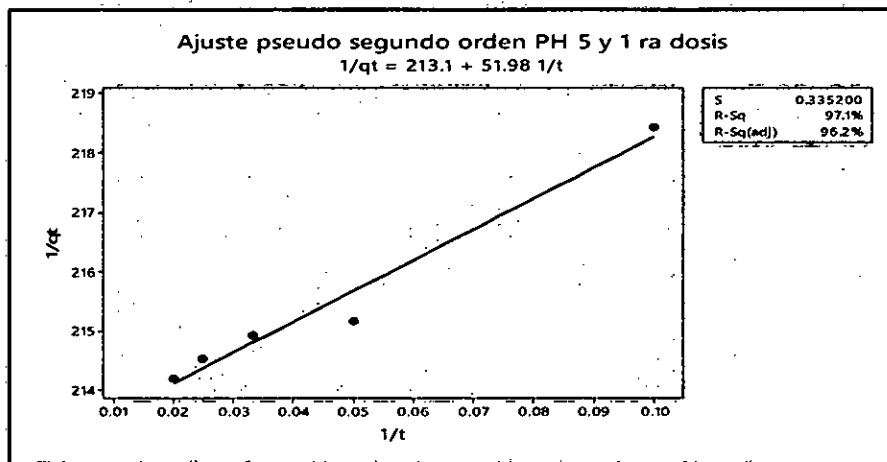
coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo primer orden a pH 7 y 3ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.938352
- R-cuadrada = 88.0505 %

b. Modelo cinético de Pseudo Segundo orden.

GRAFICO A7

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 5 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A7

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 5 Y 1RA DOSIS

EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	213.077	0.279543
Pendiente	51.9822	5.16678

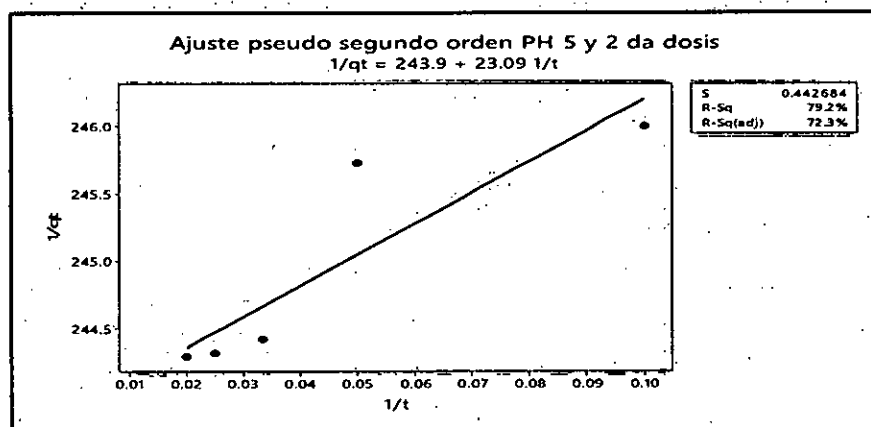
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A7. El cuadro A7 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el

programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 5 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.985502
- R-cuadrada = 97.1215 por ciento

GRAFICO A8

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 5 Y 2DA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A8

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 5 Y 2DA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	243.895	0.36918
Pendiente	23.0863	6.82354

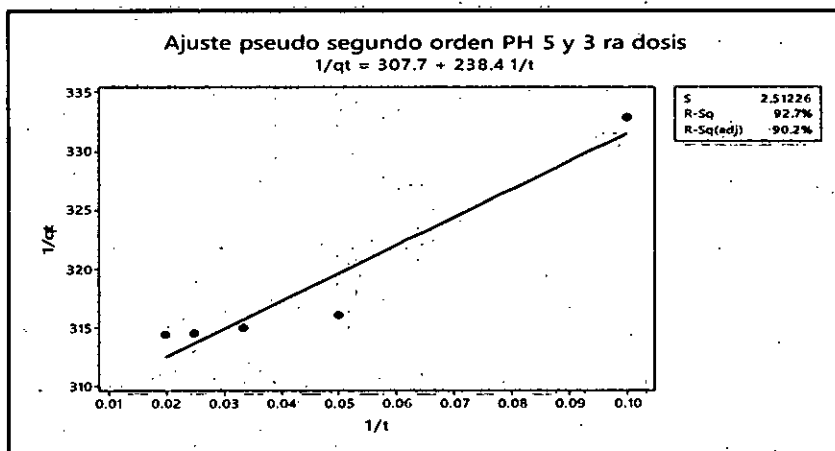
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A8. El cuadro A8 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 5 y 2da dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.890137
- R-cuadrada = 79.2344 por ciento

GRÁFICO A9

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 5 Y 3RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A9

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 5 Y 3RA DOSIS

EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	307.668	2.09512
Pendiente	238.442	38.724

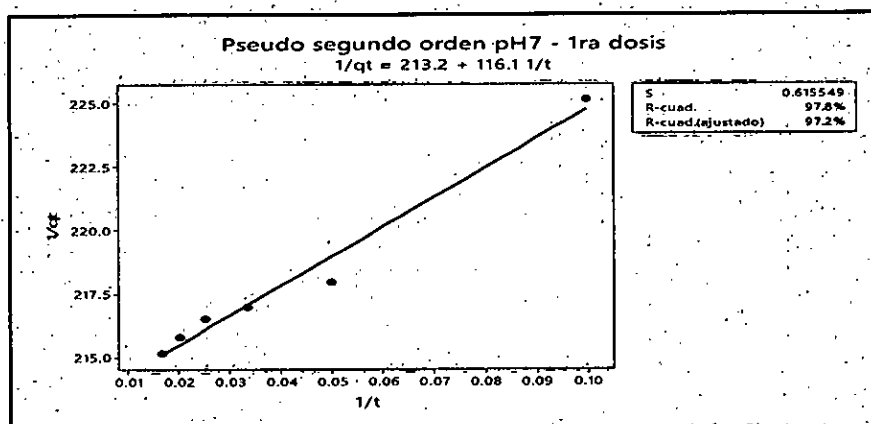
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A9. El cuadro A9 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 5 y 3ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.96264
- R-cuadrada = 92.6676 por ciento

GRÁFICO A10

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 7 Y 1RA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A10

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 7 Y 1RA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	213.148	0.59252
Pendiente	116.288	10.9515

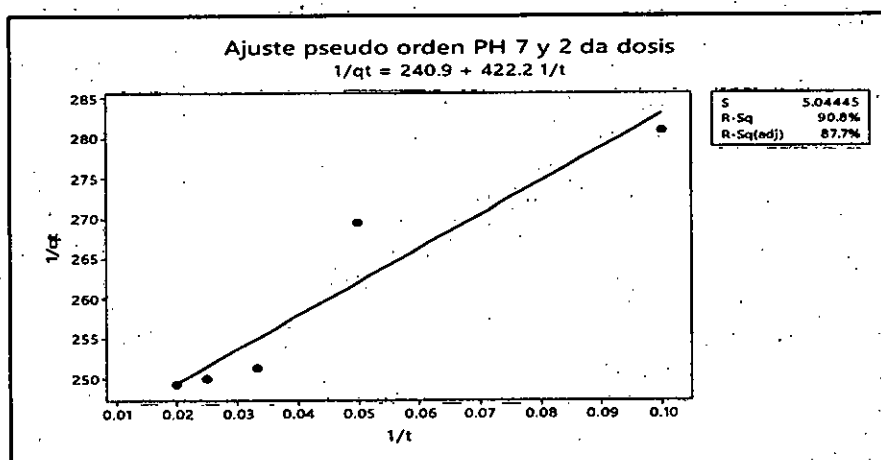
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A10. El cuadro A10 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 7 y 1ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.986956
- R-cuadrada = 97.4082 por ciento

GRÁFICO A11

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 7 Y 2DA DOSIS EN MINITAB 17



CUADRO A11

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 7 Y 2DA DOSIS EN STATGRAPHICS CENTURION 16.

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	240.925	4.20686
Pendiente	422.239	77.7553

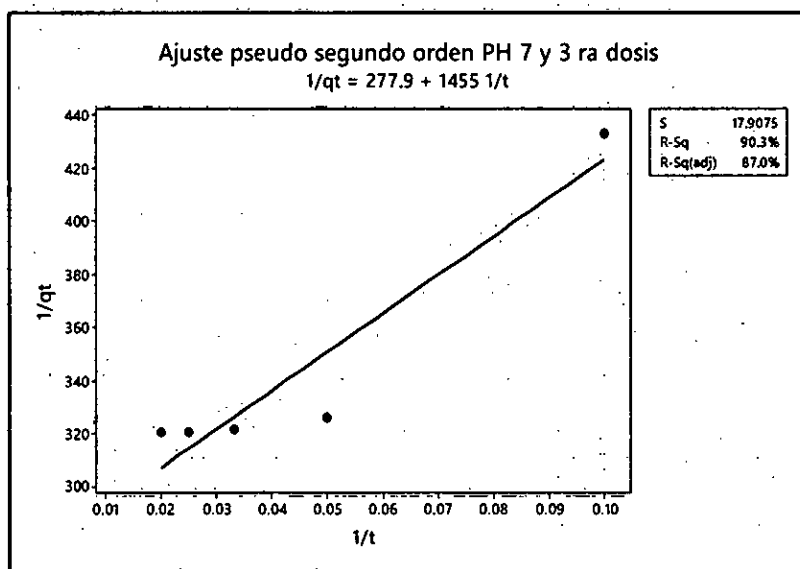
- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A11. El cuadro A11 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el

coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 7 y 2da dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.952712
- R-cuadrada = 90.7661 por ciento

GRÁFICO A12

PSEUDO SEGUNDO ORDEN PARA pH 7 Y 3RA DOSIS MINITAB 17



CUADRO A12

COEFICIENTES DE PSEUDO SEGUNDO ORDEN A pH 7 Y 3RA DOSIS

EN STATGRAPHICS CENTURION 16

	Mínimos Cuadrados	Estándar
Parámetro	Estimado	Error
Intercepto	277.938	14.9341
Pendiente	1455.08	276.026

- Se realizó a los resultados la regresión lineal ajustada con el software MINITAB 17, tal como se presenta en el gráfico A12. El cuadro A12 presenta los resultados obtenidos por regresión simple utilizando el

programa STATGRAPHICS CENTURION 16. Así mismo, el coeficiente de correlación de la isoterma del modelo de pseudo segundo orden a pH 7 y 3ra dosis es:

- Coeficiente de Correlación = 0.950033
- R-cuadrada = 90.2562 por ciento

10.7. Reporte de resultados a pH 5 del Software SINGISTYX de equipo

Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 14/11/2017

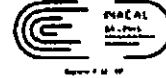
	Sample Id	R	Acquisition Time	Dataset File	Method File	Hg 202 (ug/L)
9	CONTROL 1PPB	R	14/11/2017 02:44:53 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.179
10	CONTROL 8 PPB	R	14/11/2017 02:45:18 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	7.909
11	1ra_dosis_PH5_10	R	14/11/2017 02:51:31 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.863
12	1ra_dosis_PH5_20	R	14/11/2017 02:51:56 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.399
13	1ra_dosis_PH5_30	R	14/11/2017 02:55:43 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.294
14	1ra_dosis_PH5_40	R	14/11/2017 02:56:06 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.114
15	1ra_dosis_PH5_50	R	14/11/2017 02:56:30 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.955
16	1ra_dosis_PH5_60	R	14/11/2017 02:56:54 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.853
17	2da_dosis_PH5_10	R	14/11/2017 02:57:41 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.440
18	2da_dosis_PH5_20	R	14/11/2017 02:58:05 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.330
19	2da_dosis_PH5_30	R	14/11/2017 02:58:29 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.806
20	2da_dosis_PH5_40	R	14/11/2017 02:58:54 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.766
21	2da_dosis_PH5_50	R	14/11/2017 02:59:19 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.756
22	2da_dosis_PH5_60	R	14/11/2017 02:59:43 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.672
23	3ra_dosis_PH5_10	R	14/11/2017 03:00:31 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	6.873
24	3ra_dosis_PH5_20	R	14/11/2017 03:00:55 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.926
25	3ra_dosis_PH5_30	R	14/11/2017 03:01:18 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.581
26	3ra_dosis_PH5_40	R	14/11/2017 03:01:42 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.426
27	3ra_dosis_PH5_50	R	14/11/2017 03:02:06 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.384
28	3ra_dosis_PH5_60	R	14/11/2017 03:02:30 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.107
29	CONTROL 1PPB	R	14/11/2017 03:03:19 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.194
30	CONTROL 8 PPB	R	14/11/2017 03:04:19 p.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	9.497

10.8. Reporte de resultados a pH 7 del Software SINGISTYX de equipo

Perkin Elmer NEXION 300D de fecha 16/11/2017

	Sample Id	R	Acquisition Time	Dataset File	Method File	Hg 202 (ug/L)
28	CONTROL 1PPB	R	16/11/2017 08:03:50 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.068
29	CONTROL 8 PPB	R	16/11/2017 08:04:14 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	8.307
30	1ra_dosis_PH7_10	R	16/11/2017 08:08:34 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	6.730
31	1ra_dosis_PH7_20	R	16/11/2017 08:08:57 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.637
32	1ra_dosis_PH7_30	R	16/11/2017 08:09:21 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.199
33	1ra_dosis_PH7_40	R	16/11/2017 08:09:44 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.006
34	1ra_dosis_PH7_50	R	16/11/2017 08:10:09 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.673
35	1ra_dosis_PH7_60	R	16/11/2017 08:10:32 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.383
36	2da_dosis_PH7_10	R	16/11/2017 08:11:21 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	14.607
37	2da_dosis_PH7_20	R	16/11/2017 08:11:44 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	10.953
38	2da_dosis_PH7_30	R	16/11/2017 08:12:08 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	4.502
39	2da_dosis_PH7_40	R	16/11/2017 08:12:32 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.982
40	2da_dosis_PH7_50	R	16/11/2017 08:12:55 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.690
41	2da_dosis_PH7_60	R	16/11/2017 08:16:17 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	2.965
42	3ra_dosis_PH7_10	R	16/11/2017 08:17:04 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	28.436
43	3ra_dosis_PH7_20	R	16/11/2017 08:17:27 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	4.854
44	3ra_dosis_PH7_30	R	16/11/2017 08:17:51 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.608
45	3ra_dosis_PH7_40	R	16/11/2017 08:18:15 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.345
46	3ra_dosis_PH7_50	R	16/11/2017 08:18:39 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.307
47	3ra_dosis_PH7_60	R	16/11/2017 08:19:02 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	3.163
48	CONTROL 1PPB	R	16/11/2017 08:19:50 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	1.026
49	CONTROL 8 PPB	R	16/11/2017 08:20:13 a.m.	C:\Users\Public	C:\Users\Public	7.908

10.9. Certificado de análisis de laboratorio particular para la muestra pH 3,
1ra dosis y 50 minutos de contacto.



**LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL - DA CON REGISTRO N° LE-017**

INFORME DE ENSAYO: SE-01075-17

Cliente : KARIN ORÓS FUERTE;
 Obración : AAHH. Las Flores Mza. A Lote 12, San Juan de Miraflores.
 Tipo de muestra : Producto declarado por el cliente: Agua para Uso y Consumo Humano.
 Cantidad de muestras : Es 01 muestra en frasco de plástico.
 Muestreo : Muestra y fecha proporcionada por el cliente.
 Fecha de muestreo : 2017-12-29, 17:00 horas.
 Lugar de recepción de las muestras : Calle Beta N° 135, Callao.
 Fecha de recepción de las muestras : 2017-12-30.
 Fecha de ejecución del ensayo : Del 2017-12-30 al 2018-01-03

Resultados:

Descripción de la muestra	Determinación
	Mercurio Total mgHg/L
PH=3 (Solución Entrada de un Proceso. 1 ^{ra} Dosis Tiempo de Contacto 50 minutos)	< 0.00003

Donde se indica " < " que se refiere menor al límite de detección del método de acuerdo a la matriz acuosa correspondiente, ver anexo.

Método de ensayo:

- Metales Totales por ICP-MS EPA Method 8000A; (Preparación de muestra: EPA Method 3005A, 1992), 2007. Inductively Coupled Plasma-Acid Spectrometry (Acid Digestion of Waters for Total Recoverable or Dissolved Metals for Analysis by ICP or ICP Spectrometry)

Estado y condiciones de la muestra: La muestra legó refrigerada. Muestra preservada con HNO₃.

Dra. M. Julieta Cáceres Contreras
 Jefe de Laboratorio
 CQP N° 1208



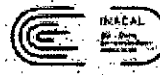
Ing. Luis Cepeda Colado
 Jefe de Calidad
 CIP N° 135867

El presente informe es redactado íntegramente en ECOLAB S.R.L. su adulteración o su uso indebido constituirá delito contra la fe pública y su registro por las autoridades civiles y penales en la materia, no podrá ser reproducido parcial o totalmente salvo autorización escrita de ECOLAB S.R.L. con su validez únicamente a las muestras ensayadas. Estos resultados no deben ser utilizados como una certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

El período de validez de la muestra está definido por 30 días calendario de ingreso de la muestra al laboratorio, excedido el tiempo o antes de lo será eliminada en función de las características evaluadas inicialmente en el producto así como su perechibilidad.

Callao, 03 de Enero de 2018.

Página 1 de 2



**LABORATORIO DE ENSAYO ACREDITADO POR
EL ORGANISMO PERUANO DE ACREDITACIÓN
INACAL - DA CON REGISTRO N° LE-017**

INFORME DE ENSAYO: SE-01075-17

**ANEXO
LÍMITES DE DETECCIÓN**

Determinación	Unidades	L. D. M.
Mercurio	mg/L	0,00003

L. D. M.: Límite de Detección del Método, estimado para agua.

El presente informe es redactado íntegramente en ECOLAB SRL, su elaboración o su uso indebido constituye delito contra la fe pública y en representación de ECOLAB SRL, bajo su responsabilidad, se declara que el presente informe es válido únicamente para las muestras ensayadas. Estos resultados no deben ser utilizados como certificación de conformidad con normas de producto o como certificado del sistema de calidad de la entidad que lo produce.

El periodo de custodia de la muestra está definido por 30 días calendario de ingreso de la muestra al laboratorio, excepto el tiempo o tiempos que será estimado en función de las características evaluadas exclusivamente en el producto así como su perecibilidad.

Callao, 03 de Enero de 2018.

Página 2 de 2


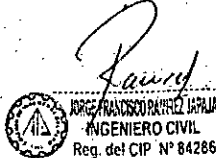
10.10. Certificado de calibración de la malla N ° 20 realizada por laboratorio particular.



**CERTIFICADO DE CALIBRACIÓN
CCT-019-2017**

Peticionario : Karin Oros Fuerte
Atención : Karin Oros Fuerte
Lugar de calibración : Laboratorio CELDA EIRL, Av. Brasil N° 1361 - Jesús María - Lima
Instrumento de medición : Tamiz de abertura cuadrada de 8" diametro
Marca : W.S. TYLER
Número de serie : 08238593
Abertura de Tamiz : 850 µm (N° 20)
Procedencia : USA
Método de calibración : Procedimiento de calibración de tamices CELDA EIRL N° PCT-C-002-2009
Temp.(°C) y H.R.(%) inicial : 23,9 °C / 68%
Temp.(°C) y H.R.(%) final : 23,9 °C / 68%
Patrón de referencia : Proyector de perfiles marca MITUTOYO, con certificado de calibración FESEPSA S.A. N° F 0813/2015.
Proyector de perfiles grado 1 según la norma Japonesa JIS B7450.
Número de páginas : 2
Fecha de calibración : 2017-09-01

Este certificado de calibración sólo puede ser difundido sin modificaciones y en su totalidad.
Las modificaciones y extractos del certificado necesitan autorización de CELDA EIRL.
El presente certificado sin firmas y sellos carece de validez.

Sello	Fecha	Revisado por
	2017-09-05	 Jorge Francisco Ramirez Tapia INGENIERO CIVIL Reg. del CIP N° 84286

CCT-019-2017

Página 1 de 2

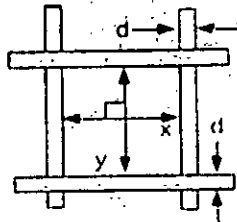
Av. Brasil, 1361 Int. 602 - Jesús María - Lima Telf: (01)4371145 - 3322711 - web: www.celdaeirl.com email: celda@celdaeirl.com

RESULTADOS DE MEDICIÓN

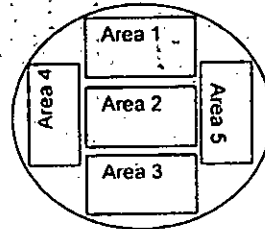
ABERTURAS Y TOLERANCIAS DE ACUERDO A LA NORMA ASTM E 11 - 04							
ÁREA DE MEDICIÓN	ABERTURA	INCERTIDUMBRE	ABERTURA	INCERTIDUMBRE	ERROR PERMISIBLE		ABERTURA INDIVIDUAL DEL TAMIZ - MÁXIMO (µm)
	PROMEDIO EJE X (µm)	ABERTURA EJE X (µm)	PROMEDIO EJE Y (µm)	ABERTURA EJE Y (µm)	MÍNIMO (µm)	MÁXIMO (µm)	
1	859	2	871	2	815	885	870
2	857	2	873	2	815	885	870
3	856	2	873	2	815	885	870
4	854	2	875	2	815	885	870
5	845	2	867	2	815	885	870

Valor estándar según norma ASTM E 11 - 04 = 850 µm

DIAMETRO DEL ALAMBRE Y TOLERANCIAS DE ACUERDO A LA NORMA ASTM E 11 - 04						
ÁREA DE MEDICIÓN	DIAMETRO (d)	INCERTIDUMBRE	DIAMETRO (d)	INCERTIDUMBRE	ERROR PERMISIBLE	
	PROMEDIO EJE X (µm)	DIAMETRO EJE X (µm)	PROMEDIO EJE Y (µm)	DIAMETRO EJE Y (µm)	MÍNIMO (µm)	MÁXIMO (µm)
1	492	2	475	2	425	575
2	484	2	468	2	425	575
3	487	2	475	2	425	575
4	488	2	469	2	425	575
5	492	2	478	2	425	575



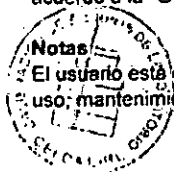
Correcto dimensionamiento de malla metálica



Áreas exploradas referenciales

Incertidumbre

La incertidumbre reportada en el presente certificado es la Incertidumbre Expandida de medición, que resulta de multiplicar la Incertidumbre estándar por el factor de cobertura $k=2$ y ha sido determinada de acuerdo a la "Guía para la expresión de la Incertidumbre en la medición".



El usuario está obligado a tener el equipo calibrado en intervalos apropiados de tiempo de acuerdo al uso, mantenimiento y conservación al que este expuesto.

10.11. Certificado de la solución de Hg marca Inorganic Venture



CERTIFICATE OF ANALYSIS

11111 E. 1st Ave. Denver, CO 80231, USA
Tel: 303.440.9400
www.inorganicventures.com

1.0 ACCREDITATION / REGISTRATION

INORGANIC VENTURES is accredited to ISO Guide 34, "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers" and ISO/IEC 17025, "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories". Inorganic Ventures is also an ISO 9001 registered manufacturer (SAI Global File Number 010105).



2.0 PRODUCT DESCRIPTION

Product Code: Single Analyte Custom Grade Solution
 Catalog Number: OSHG1
 Lot Number: J2-HG02133
 Matrix: 5% (w/v) HNO₃
 Value / Analyte(s): 1000 µg/mL est.
 Mercury
 Starting Material: Hg metal
 Starting Material Lot#: 1780
 Starting Material Purity: 99.9997%

3.0 CERTIFIED VALUES AND UNCERTAINTIES

Certified Value: 1002 ± 3 µg/mL - weighted mean
 Certified Density: 1.029 g/mL (measured at 20 ± 1 °C)

Assay Information:

Assay Method #1	1001 ± 5 µg/mL NIST Assay Method SRM 3133 Lot Number: 021224
Assay Method #2	1002 ± 3 µg/mL NIST SRM 920 Lot Number: 020

- The Calculated Value is a value calculated from the weight of a starting material that has been certified directly vs. a National Institute of Standards and Technology (NIST) SRM/CRM. See Sec 4.2 for balance traceability.

The following equations are used in the calculation of the certified value and the uncertainty. Reported uncertainties represent expanded uncertainties expressed at approximately the 95% confidence level using a coverage factor of k = 2.

Characterization of CRM by two independent methods

Characterization of CRM by one method

Characterization of CRM/CRM by Two Methods

Certified Value, $X_{cert,CRM/CRM}$, where two methods of characterization are used in the weighted mean of the two results:

$$X_{cert,CRM/CRM} = (w_1 x_1 + w_2 x_2) / (w_1 + w_2)$$

x_1 = mean of Analytical Method 1 with associated uncertainty $u(x_1)$
 x_2 = mean of Analytical Method 2 with associated uncertainty $u(x_2)$
 w_1 and w_2 = the weighting factors for each method calculated using the inverse square of the variance:

$$w_1 = 1/u(x_1)^2 \quad w_2 = 1/u(x_2)^2$$

$$CRM/CRM Expanded Uncertainty (k=2) = U_{CRM/CRM} = 2 \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$

k = coverage factor = 2 (in all cases of coverage $k=2$)

$u(x_1)$ = $\sqrt{u_{lab}^2 + u_{CRM}^2 + u_{method}^2}$ where u_{lab} and u_{CRM} are the square root of the sum of the squares of errors from characterization which include instrument measurement, matrix NIST CRM uncertainty, weighing and volume

u_{lab} = bias to both homogeneously matrix uncertainty
 u_{CRM} = long term stability matrix uncertainty (100ppm)
 u_{method} = method stability associated uncertainty (2.5% relative)

Characterization of CRM/CRM by One Method

Certified Value, $X_{cert,CRM/CRM}$, where one method of characterization is used in the mean of individual results:

$$X_{cert,CRM/CRM} = \text{mean of Analytical Method with associated uncertainty } u(x)$$

$$CRM/CRM Expanded Uncertainty (k=2) = U_{CRM/CRM} = 2 \sqrt{u(x)^2}$$

k = coverage factor = 2 (in all cases of coverage $k=2$)

$u(x)$ = square root of the sum of the squares of the errors from characterization which include instrument measurement, density, NIST CRM uncertainty, weighing and volume

$u(x)$ = bias to both homogeneously matrix uncertainty
 $u(x)$ = long term stability matrix uncertainty (100ppm)
 $u(x)$ = method stability associated uncertainty (2.5% relative)

4.0 TRACEABILITY TO NIST

- This product is traceable to NIST via an unbroken chain of comparisons. The uncertainties for each certified value are reported, taking into account the SRM/CRM uncertainty error and the measurement, weighing and volume dilution errors. In rare cases where no NIST SRM/CRM are available, the term 'in-house std' is specified.

4.1 Thermometer Calibration

- All thermometers are NIST traceable through thermometers that are calibrated by an accredited calibration laboratory.

4.2 Balance Calibration

- All analytical balances are calibrated by an accredited calibration laboratory and procedure. The weights used for testing are annually compared to master weights and are traceable to NIST.

4.3 Glassware Calibration

- An in-house procedure is used to calibrate all Class A glassware used in the manufacturing and quality control of CRM/CRM.

5.0 TRACE METALLIC IMPURITIES (TMI) DETERMINED BY ICP-MS AND ICP-OES (µg/mL)

CRM/CRM are tested for trace metallic impurities by Aulsi ICP-OES and ICP-MS. The result from the most sensitive method for each element, is reported below. Solutions tested by ICP-MS were analyzed in an ULPA-Filtered Clean Room. An ULPA-Filter is 99.999% efficient for the removal of particles down to 0.3 µm.

M Ag < 0.000540	M Ba < 0.000218	O Na < 0.000003	O Sb < 0.000000	O Zn < 0.000400
O Al < 0.000000	O Fe < 0.000000	M Ni < 0.0002180	O Si < 0.000001	O Zr < 0.000000
M Ar < 0.000540	M Ga < 0.000438	M Nd < 0.000218	M Sm < 0.000218	
M Au < 0.004381	M Cd < 0.000218	O N < 0.000000	O Sr < 0.000000	
M Be < 0.004381	M Co < 0.001080	n Ca < 0.000000	O Se < 0.000000	
O Bi < 0.000218	M Hf < 0.000540	O P < 0.000000	M Ta < 0.001080	
O Br < 0.000180	n Hg < 0.000000	M Pb < 0.0002180	M Tl < 0.000218	
M B < 0.000180	M Ho < 0.000218	M Pd < 0.000723	M Th < 0.010004	
O Ca < 0.001706	M In < 0.000218	M Pt < 0.000218	M Ti < 0.000438	
O Cd < 0.000500	M Ir < 0.000218	M R < 0.000218	O Tl < 0.000000	
M Ce < 0.000218	O K < 0.000522	M Re < 0.000218	O Tm < 0.010000	
M Co < 0.000438	M La < 0.000218	M Rh < 0.000218	M U < 0.000218	
O Cr < 0.000000	O Li < 0.000040	M Ru < 0.000218	M V < 0.000550	
M Cu < 0.001080	M Sr < 0.000218	M Sb < 0.000218	O W < 0.004381	
M Dy < 0.000218	O Mg < 0.000350	O S < 0.000000	M Y < 0.000218	
M Er < 0.000218	O Mn < 0.000180	M Se < 0.000000	M Yb < 0.000218	
	O Mo < 0.001500	O Te < 0.000000		

M - Checked by ICP-MS O - Checked by ICP-OES I - Spectral Interference
 n - Not Checked For s - Solution Standard Element

6.0 INTENDED USE

- For the calibration of analytical instruments and validation of analytical methods as appropriate.

7.0 INSTRUCTIONS FOR THE CORRECT USE OF THIS REFERENCE MATERIAL

7.1 Storage and Handling Recommendations

- Store between approximately 4° - 30° C while in sealed TCT bag.

- While stored in the sealed TCT bag, transpiration of this CRM/RM is negligible. After opening the sealed TCT bag transpiration of the CRM/RM will occur, resulting in a gradual increase in the analyte concentration(s). It is the responsibility of the user to account for this effect. When the bottle is weighed both before and after being placed in storage, the mass difference observed will be a measure of transpiration mass loss.

- After opening the sealed TCT bag keep cap tightly sealed when not in use. Store and use at 20° ± 4° C. Do not pipette from the container. Do not return removed aliquots to container.

- For more information, visit www.inorganicventures.com/TCT

Atomic Weight; Valence; Coordination Number; Chemical Form in Solution - 200.59 ± 2.4 Hg(OH)(aq) 1+
Chemical Compatibility - Stable in HNO₃. Avoid basic media forming insoluble carbonate. The sulfide, basic carbonate, oxalate, phosphate, arsenite, arsenate and iodide are insoluble in water.

Stability - >100 ppb levels, not stable in 1% HNO₃ / LDPE container, stable in 10% HNO₃ packaged in borosilicate glass. 1-100 ppm levels stable in 7% HNO₃ packaged in borosilicate glass. 1000-10,000 ppm solutions are chemically stable for years in 5-10% HNO₃ / LDPE container.

Hg Containing Samples (Preparation and Solubility) - Metal (soluble in HNO₃); Oxide (soluble in HNO₃); Ores and Organic based (The literature has more references to the preparation of Hg containing samples than any other element. Please consult the literature for your specific sample type, since such preparations are prone to error. Or e-mail our technical staff and we will contact you to discuss your particular sample preparation questions in further detail.)

Atomic Spectroscopic Information (ICP-OES D.L.s are given as radiative view):

Technique/Line	Estimated D.L.	Order	Interferences (underlined indicates severe)
ICP-MS 202 nm	9 ppt	n/s	186W180
ICP-OES 194.950 nm	0.03 / 0.005 ppb/mL	1	
ICP-OES 194.227 nm	0.03 / 0.005 ppb/mL	1	V
ICP-OES 253.652 nm	0.1 / 0.03 ppb/mL	1	Ta, Co, Th, Rn, Fe, U

8.0 HAZARDOUS INFORMATION

- Please refer to the Safety Data Sheet for information regarding this CRM/RM.

9.0 HOMOGENEITY

- This solution was mixed according to an in-house procedure and is guaranteed to be homogeneous. Homogeneity data indicate that the end user should take a minimum sample size of 0.2 mL to assure homogeneity.

10.0 QUALITY STANDARD DOCUMENTATION

10.1 10CFR50 Appendix B - Nuclear Regulatory Commission

- Domestic Licensing of Production and Utilization Facilities

10.2 10CFR21 - Nuclear Regulatory Commission

- Reporting defects and Non-Compliance

10.3 ISO 9001 Quality Management System Registration

- SAJ Global File Number 010105

10.4 ISO/IEC Guide 17025 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories"

- Chemical Testing - Accredited / A2LA Certificate Number 653.01

ISO/IEC Guide 34 "General Requirements for the Competence of Reference Material Producers"

- Reference Material Producer - Accredited / AZLA Certificate Number 853.03

Report No. 1001 AZLA Certificate No. 853.03, Address: 2000 N. 10th St., Phoenix, AZ 85016, Tel: 602.955.1001, Fax: 602.955.1002, Email: info@azla.com

11.0 CERTIFICATION, LOT EXPIRATION AND PERIOD OF VALIDITY

11.1 Certification Issue Date

February 11, 2015

- The certification is valid within the measurement uncertainty specified provided the CRM/RM is stored and handled in accordance with instructions given in Sec 7.1. This certification is nullified if instructions in Sec 7.1 are not followed or if the CRM/RM is damaged, contaminated, or otherwise modified.

11.2 Lot Expiration Date

- February 11, 2018

- The date after which this CRM/RM should not be used.

- The lot expiration date reflects the period of time that the stability of a CRM/RM can be supported by long term stability studies conducted on properly stored and handled CRM/RMs. Lot expiration is limited primarily by transpiration (loss of water from the solution) and infrequently by chemical stability.

11.3 Period of Validity

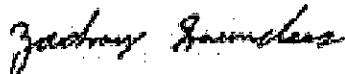
- Sealed TCF Bag Open Date: _____

- This CRM/RM should not be used longer than one year from the date of removal from the sterilized bag or after the date given in Sec. 11.2, whichever comes first. This is contingent upon the CRM/RM being handled and stored in accordance with the instructions given in Sec 7.1.

12.0 NAMES AND SIGNATURES OF CERTIFYING OFFICERS

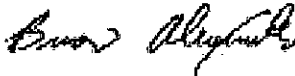
Certificate Prepared By:

Zach Saunders
Product Documentation Technician



Certificate Approved By:

Brian Alexander
PhD., Technical Process Director



Certifying Officer:

Paul Garner
PhD., Senior Technical Director



10.12. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 07/11/2017

Performance Check Report

Sample ID: STD Performance Check

Sample Date/Time: Tuesday, November 07, 2017 15:46:00

Sample Description:

Method File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Method\STD Performance Check.mth

Dataset File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\DataSet\Default\STD Performance Check.1658

Mass Cal File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Mass Cal\Default.tun

Conditions File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Conditions\Default.dac

Dual Detector Mode: Pulse

Acq. Dead Time (ns): 65

Current Dead Time (ns): 65

Torch Z position (mm): 0.00

Summary

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Net Intens.	Mean	Net Intens.	SD	Net Intens.	RSD
Be	9.0		2714.3		2714.346		73.006		2.7
In	114.9		97439.0		97439.008		671.898		0.7
U	238.1		60140.3		60140.265		590.932		1.0
[CeO	155.9		1070.3		0.012		0.000	0.9
] >	Ce	139.9		89859.6		89859.615		1178.413	1.3
[Ce++	70.0		1734.5		0.019		0.001	3.5
	Bkgd	220.0		3.3		3.300		0.380	11.5

Current Conditions File Data

Current Value	Description
0.88	Nebulizer Gas Flow
1.20	Auxiliary Gas Flow
18.00	Plasma Gas Flow
-11.50	Deflector Voltage
1200.00	ICP RF Power
-2000.00	Analog Stage Voltage
1200.00	Pulse Stage Voltage
16.00	Discriminator Threshold
-13.50	AC Rod Offset

Sample ID: STD Performance Check

Report Date/Time: Tuesday, November 07, 2017 15:48:01

Page 1

10.13. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 14/11/2017

Performance Check Report

Sample ID: STD Performance Check

Sample Date/Time: Tuesday, November 14, 2017 13:58:43

Sample Description:

Method File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Method\STD Performance Check.mth

Dataset File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Data Set\Default\STD Performance Check.1664

MassCal File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\MassCal\Default.tun

Conditions File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Conditions\Default.dac

Dual Detector Mode: Pulse

Acq. Dead Time (ns): 65

Current Dead Time (ns): 65

Torch Z position (mm): 0.00

Summary

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Net Intens.	Mean	Net Intens.	SD	Net Intens.	RSD
Be	9.0		1893.4		1863.426		16.680		0.9
In	114.9		90533.4		90533.382		1195.442		1.3
U	238.1		57317.2		57317.191		897.935		1.6
[CeO	155.9		1098.4		0.013		0.000		1.7
] > Ce	139.9		83977.8		83977.838		1101.704		1.3
[Ce++	70.0		1391.0		0.017		0.000		1.4
Bkgd	220.0		2.0		2.867		0.794		27.7

Current Conditions File Data

Current Value	Description
0.89	Nebulizer Gas Flow
1.20	Auxiliary Gas Flow
18.00	Plasma Gas Flow
-11.50	Deflector Voltage
1200.00	ICP RF Power
-2000.00	Analog Stage Voltage
1200.00	Pulse Stage Voltage
18.00	Discriminator Threshold
-13.50	AC Rod Offset

Sample ID: STD Performance Check

Report Date/Time: Tuesday, November 14, 2017 14:00:45

Page 1

10.14. Reporte de sintonización del equipo ICPMS del día 16/11/2017

Performance Check Report

Sample ID: STD Performance Check

Sample Date/Time: Thursday, December 16, 2017 07:02:45

Sample Description:

Method File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Method\STD Performance Check.mth

Dataset File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\DataSet\Default\STD Performance Check.1704

MassCal File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\MassCal\Default.tun

Conditions File: C:\Users\Public\Documents\PerkinElmer Syngistix\ICPMS\Conditions\Default.dac

Dual Detector Mode: P/Asa

Acq. Dead Time (ns): 65

Current Dead Time (ns): 65

Torch Z position (mm): 0.00

Summary

Analyte	Mass	Meas. Intens.	Mean	Net Intens.	Mean	Net Intens.	SD	Net Intens.	RSD
Bc	8.0		1727.7		1727.861		28.332		1.6
In	114.9		95509.1		95509.117		947.236		1.0
U	238.1		65818.6		65818.584		1125.835		1.7
CeO	155.9		1238.8		0.014		0.000		0.7
> Ce	139.9		87149.1		87149.132		1440.653		1.7
Ce++	70.0		2026.5		0.023		0.001		5.2
Bkgd	220.0		3.2		3.200		0.477		14.9

Current Conditions File Data

Current Value	Description
0.88	Nebulizer Gas Flow
1.20	Auxiliary Gas Flow
18.00	Plasma Gas Flow
-11.50	Deflector Voltage
1200.00	ICP RF Power
-2000.00	Analog Stage Voltage
1200.00	Pulse Stage Voltage
16.00	Discriminator Threshold
-13.50	AC Rod Offset

Sample ID: STD Performance Check

Report Date/Time: Thursday, December 16, 2017 07:02:45

Page 1

10.15. Constancia de clasificación taxonómica de algas marinas utilizada.



UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS
Universidad del Perú, DECANA DE AMÉRICA
VICERECTORADO DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO
MUSEO DE HISTORIA NATURAL



"Año del Diálogo y la Reconciliación Nacional"

CONSTANCIA N° 23-USM-2018

EL JEFE DEL HERBARIO SAN MARCOS (USM) DEL MUSEO DE HISTORIA NATURAL, DE LA UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS, DEJA CONSTANCIA QUE:

La muestra vegetal (Alga - marina), recibida de **Karin OROS FUERTE**; de la Universidad Nacional de Callao; ha sido estudiada y clasificada como: ***Chondracanthus chamissoi* (C. Agardh) Kützling**; y tiene la siguiente posición taxonómica, según el Sistema de Clasificación de GUIRY, M. D. & GUIRY, G.M. (2018) Algaebase:

DIVISION: RHODOPHYTA

CLASE: EURHOPHYTINA

ORDEN: GIGARTINALES

FAMILIA: GIGARTINACEAE

GENERO: Chondracanthus


ESPECIE: *Chondracanthus chamissoi* (C. Agardh) Kützling.

Nombre vulgar: "Yuyo".

Determinado por: Blgo. Mario Julio Benavente Palacios

Se extiende la presente constancia a solicitud de la parte interesada, para los fines que estime conveniente.

Lima, 19 de enero de 2018


Mag. Asunción A. Cano Echevarría
JEFE DEL HERBARIO SAN MARCOS (USM)

ACE/yr.

Av. Arenales 1255, Jesús María
Apdo. 14-0434, Lima 14, Perú

Teléfono:
619-7000 anexo 5701, 5703, 5704

E-mail: museohn@unmsm.edu.pe
<http://museohn.unmsm.edu.pe>

10.16. Método APHA 4500-H+ VALUE para determinación de pH

4-00

INORGANIC NONMETALS (400)

4500-H⁺ pH VALUE*

4500-H⁺ A. Introduction

1. Principle

Measurement of pH is one of the most important and frequently used tests in water chemistry. Practically every phase of water supply and wastewater treatment, e.g., acid-base neutralization, water softening, precipitation, coagulation, disinfection, and corrosion control, is pH-dependent. pH is used in alkalinity and carbon dioxide measurements and many other acid-base equilibria. At a given temperature the acidity of the acidic or basic character of a solution is indicated by pH or hydrogen ion activity. Alkalinity and acidity are the acid- and base-neutralizing capacities of a water and usually are expressed as milligram CaCO₃ per liter. Buffer capacity is the amount of strong acid or base, usually expressed in mole per liter, needed to change the pH value of a 1-L sample by 1 unit. pH as defined by Sørensen¹ is $-\log [H^+]$; it is the "intensity" factor of acidity. Pure water is very slightly ionized and at equilibrium the ion product is

$$[H^+][OH^-] = K_w \quad (1)$$

= 1.01×10^{-14} at 25°C

and

$$[H^+] = [OH^-]$$

= 1.005×10^{-7}

where:

$[H^+]$ = activity of hydrogen ions, ester¹,
 $[OH^-]$ = activity of hydroxyl ions, ester¹, and
 K_w = ion product of water.

Because of ionic interactions in all but very dilute solutions, it is necessary to use the "activity" of an ion and not its molar concentration. Use of the term pH assumes that the activity of the hydrogen ion, a_{H^+} , is being considered. The approximate equi-

valence to molality, $[H^+]$ can be presumed only in very dilute solutions (ionic strength <0.1).

A logarithmic scale is convenient for expressing a wide range of ionic activities. Equation 1 in logarithmic form and corrected to reflect activity is:

$$(-\log_{10} a_{H^+}) + (-\log_{10} a_{OH^-}) = 14 \quad (2)$$

or

$$pH + pOH = pK_w$$

where:

$$pH = -\log_{10} a_{H^+} \text{ and}$$

$$pOH = -\log_{10} a_{OH^-}$$

Equation 2 states that as pH increases pOH decreases correspondingly and vice versa because pK_w is constant for a given temperature. At 25°C, pH 7.0 is neutral, the activities of the hydrogen and hydroxyl ions are equal, and each corresponds to an approximate activity of 10^{-7} moles/l. The neutral point is temperature-dependent and is pH 7.5 at 0°C and pH 6.5 at 60°C.

The pH value of a highly dilute solution is approximately the same as the negative common logarithm of the hydrogen ion concentration. Neutral waters usually have pH values in the range of 4 to 9, and most are slightly basic because of the presence of bicarbonates and carbonates of the alkali and alkaline earth metals.

2. Reference

1. Sørensen, S. 1909. Über die Messung und die Bedeutung des Wasserstoff-Ionen Konzentration bei Flüssigkeiten. *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 5: 21-131.

* Approved by Standard Methods Committee, 1970

¹p designates $-\log_{10}$ of a number.

4500-H⁺ B. Electrometric Method

1. General Discussion

a. Principle. The basic principle of electrometric pH measurement is determination of the activity of the hydrogen ions by potentiometric measurement using a standard hydrogen electrode and a reference electrode. The hydrogen electrode consists of a platinum electrode across which hydrogen gas is bubbled at a pressure of 101 kPa. Because of difficulty in its use and the potential for poisoning the hydrogen electrode, the glass electrode commonly is used. The electromotive force (emf) produced

in the glass electrode system varies linearly with pH. This linear relationship is described by plotting the measured emf against the pH of different buffers. Sample pH is determined by extrapolation.

Because single ion activities such as a_{H^+} cannot be measured, pH is defined operationally on a potentiometric scale. The pH measuring instrument is calibrated potentiometrically with an indicating (glass) electrode and a reference electrode using National Institute of Standards and Technology (NIST) buffers having assigned values so that

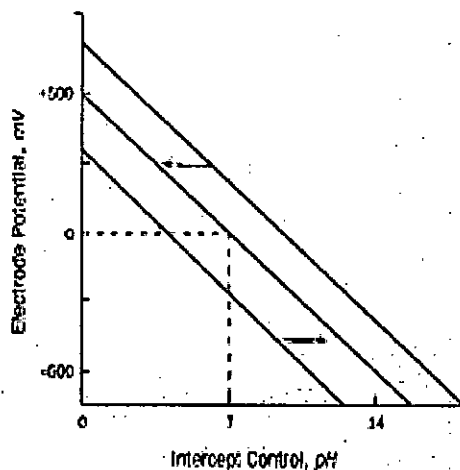


Figure 4500-H*1. Electrode potential vs. pH. Intercept control shifts response curve laterally.

$$pH_s = - \log_{10} a_{H^+}$$

where:

pH_s = assigned pH of NIST buffer.

The operational pH scale is used to measure sample pH and is defined as:

$$pH = pH_s \pm \frac{F(E_s - E_b)}{2.303RT}$$

where:

- pH = potentiometrically measured sample pH.
- F = Faraday; 9649×10^3 coulombs/mole.
- E_s = sample emf, V.
- E_b = buffer emf, V.
- R = gas constant; 8.314 joules/mole (K), and
- T = absolute temperature, K.

Note: Although the equation for pH_s appears in the literature with a plus sign, the sign of emf readings in millivolts for most pH meters manufactured in the U.S. is negative. The choice of negative sign is consistent with the IUPAC Stockholm convention concerning the sign of electrode potential.^{1,2}

The activity scale gives values that are higher than those on Sørensen's scale by 0.04 units:

$$pH(\text{activity}) = pH(\text{Sørensen}) + 0.04$$

The equation for pH_s assumes that the emf of the cell containing the sample and buffer is due solely to hydrogen ion activity unaffected by sample composition. In practice, samples will have varying ionic species and ionic strength, both affecting H^+ activity. This imposes an experimental limitation on pH measurement; thus, to obtain meaningful results, the differences between E_s and E_b should be minimal. Samples must be dilute aqueous solutions of simple solutes ($<0.2M$). (Choose buffers to

bracket the sample.) Determination of pH cannot be made accurately in nonaqueous media, superacids, colloids, or high-ionic-strength solutions.

b. Interferences: The glass electrode is relatively free from interferences from color, turbidity, colloidal matter, oxidants, reductants, or high salinity, except for a sodium error at $pH > 10$. Reduce this error by using special "low sodium error" electrodes.

pH measurements are affected by temperature in two ways: mechanical effects that are caused by changes in the properties of the electrode; and chemical effects caused by equilibrium changes. In the first instance, the Nernstian slope increases with increasing temperature and electrode take time to achieve thermal equilibrium. This can cause long-term drift in pH. Because chemical equilibrium affects pH, standard pH buffers have a specified pH at indicated temperature.

Always report temperature at which pH is measured.

2. Apparatus

a. *pH meter* consisting of potentiometer, a glass electrode, a reference electrode, and a temperature-compensating device. A circuit is completed through the potentiometer when the electrodes are immersed in the test solution. Many pH meters are capable of reading pH or millivolts and some have scale expansion that permits reading to 0.001 pH unit, but most instruments are not that precise.

For routine work use a pH meter accurate and reproducible to 0.1 pH unit with a range of 0 to 14 and equipped with a temperature-compensation adjustment.

Although manufacturers provide operating instructions, the use of different descriptive terms may be confusing. For most instruments, there are two controls: intercept (set buffer, asymmetry, standardize) and slope (temperature, offset); their functions are shown diagrammatically in Figure 4500-H*1 and 2. The intercept control shifts the response curve laterally to pass through the isopotential point with no change in slope. This

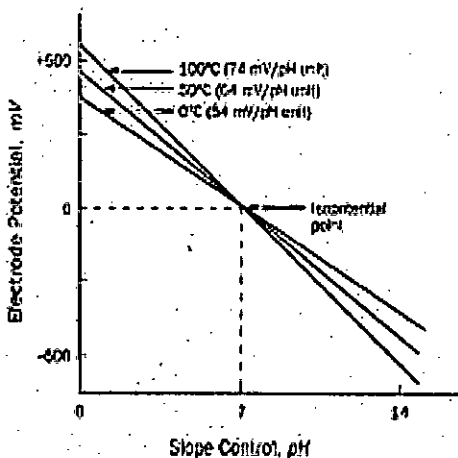


Figure 4500-H*2. Typical pH electrode response as a function of temperature.

TABLE 4500-H¹¹. Preparation of pH Standard Solutions^a

Standard Solution (molarity)	pH at 25°C	Weight of Chemicals Needed (1000 ml. Pure Water at 25°C)
Primary standards:		
Potassium hydrogen tetrates (standard at 25°C)	3.557	> 7 g KHC ₄ H ₄ O ₆ ^b
0.05 potassium dihydrogen citrate	3.776	11.41 g KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
0.05 potassium hydrogen phthalate	4.004	10.12 g KHC ₈ H ₄ O ₄
0.025 potassium dihydrogen phosphate + 0.025 disodium hydrogen phosphate	6.953	3.157 g KH ₂ PO ₄ + 3.531 g Na ₂ HPO ₄ †
0.026 675 potassium dihydrogen phosphate + 0.030 43 disodium hydrogen phosphate	7.415	1.179 g KH ₂ PO ₄ + 4.303 g Na ₂ HPO ₄ †
0.01 sodium borate decahydrate (borax)	9.183	3.60 g Na ₂ B ₄ O ₇ · 10H ₂ O
0.025 sodium bicarbonate + 0.025 sodium carbonate	10.014	2.092 g NaHCO ₃ + 2.649 g Na ₂ CO ₃
Secondary standards:		
0.05 potassium tetracalcic dihydrate	1.679	12.61 g KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇ · 2H ₂ O
Calcium hydroxide (standard at 25°C)	12.454	> 2 g Ca(OH) ₂ ^b

^a Approaches stability.

† Prepare with freshly boiled and cooled distilled water (carbon dioxide-free).

points, bringing the instrument on scale (0 mV) with a pH 7 buffer that has no change in potential with temperature.

The slope control rotates the centipH slope about the isopotential point (0 mV/pH 7). To adjust slope for temperature without disturbing the intercept, select a buffer that brackets the sample with pH 7 buffer and adjust slope control to pH of this buffer. The instrument will indicate correct millivolt change per unit pH at the test temperature.

b. Reference electrode consisting of a half cell that provides a constant electrode potential. Commonly used are calomel and silver-silver chloride electrodes. Either is available with several types of liquid junctions.

The liquid junction of the reference electrode is critical because at this point the electrode forms a salt bridge with the sample or buffer and a liquid junction potential is generated that in turn affects the potential produced by the reference electrode. Reference electrode junctions may be sintered ceramic, quartz, or asbestos fiber, or the glass type. The quartz type is most widely used. The asbestos fiber type is not recommended for strongly basic solutions. Follow the manufacturer's recommendation on use and care of the reference electrode.

Refill mineral electrodes with the correct electrolyte to proper level and make sure junction is properly wetted.

c. Glass electrode: The sensor electrode is a bulb of special glass containing a fixed concentration of HCl or a buffered chloride solution in contact with an internal reference electrode. Upon immersion of a new electrode in a solution the outer bulb surface becomes hydrated and exchanges sodium ions for hydrogen ions to build up a surface layer of hydrogen ions. This, together with the repulsion of anions by fixed, negatively charged silica sites, produces at the glass-solution interface a potential that is a function of hydrogen ion activity in solution.

Several types of glass electrodes are available. Combination electrodes incorporate the glass and reference electrodes into a single probe. Use a "low sodium error" electrode that can operate at high temperatures for measuring pH over 10 because standard glass electrodes yield erroneously low values. For measuring pH below 1 standard glass electrodes yield erroneously high values; use Equil membrane electrodes instead.

d. Beakers: Preferably use polyethylene or TFE^b beakers.

e. Stirrer: Use either a magnetic, TFE-coated stirring bar or a mechanical stirrer with inert plastic-coated impeller.

f. Flow chamber: Use for continuous flow measurements or for poorly buffered solutions.

3. Reagents

a. General preparation: Calibrate the electrode system against standard buffer solutions of known pH. Because buffer solutions may deteriorate as a result of mold growth or contamination, prepare fresh as needed for accurate work by weighing the amount of chemicals specified in Table 4500-H¹¹, dissolving in distilled water at 25°C, and diluting to 1000 ml. This is particularly important for borate and carbonate buffers.

Boil and cool distilled water having a conductivity of less than 2 $\mu\text{mhos/cm}$. To 50 ml. add 1 drop of saturated KCl solution suitable for reference electrode use. If the pH of this test solution is between 6.0 and 7.0, use it to prepare all standard solutions.

Dry KH₂PO₄ at 110 to 130°C for 2 h before weighing but do not heat unstable hydrated potassium tetracalcic above 60°C nor dry the other specified buffer salts.

Although ACS-grade chemicals generally are satisfactory for preparing buffer solutions, use certified materials available from the National Institute of Standards and Technology when the greatest accuracy is required. For routine analysis, use commercially available buffer tablets, powders, or solutions of tested quality. In preparing buffer solutions from solid salts, immerse complex solution.

As a rule, select and prepare buffer solutions listed as primary standards in Table 4500-H¹¹; reserve secondary standards for extreme situations encountered in wastewater measurements. Consult Table 4500-H¹¹ for accepted pH of standard buffer solutions at temperatures other than 25°C. In routine use, store buffer solutions and samples in polyethylene bottles. Replace buffer solutions every 4 weeks.

^b Teflon or equivalent.

b. *Saturated potassium hydrogen tartrate solution:* Shake vigorously an excess (5 to 10 g) of finely crystalline $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ with 100 to 300 ml. distilled water at 25°C in a glass-stoppered bottle. Separate clear solution from undissolved material by decantation or filtration. Preserve for 2 months or more by adding one thyroxol crystal (5 mm diam) per 200 ml. solution.

c. *Saturated calcium hydroxide solution:* Calcine a well-washed, low-alkali grade CaCO_3 in a platinum dish by igniting for 1 h at 1000°C. Cool hydrate by slowly adding distilled water with stirring and heat to boiling. Cool, filter, and collect solid Ca(OH)_2 on a fitted glass filter of medium porosity. Dry at 110°C, cool, and pulverize to uniformly fine granules. Vigorously shake an excess of fine granules with distilled water in a stoppered polyethylene bottle. Let temperature come to 25°C after mixing. Filter supernatant under suction through a sintered glass filter of medium porosity and use filtrate as the buffer solution. Discard buffer solution when atmospheric CO_2 causes turbidity to appear.

d. *Auxiliary solutions:* 0.1N NaOH, 0.1N HCl, 5N HCl (dilute five volumes 5N HCl with one volume distilled water), and acid potassium fluoride solution (dissolve 2 g KF in 2 ml. conc. H_2SO_4 and dilute to 100 ml. with distilled water).

4. Procedure

a. *Instrument calibration:* In each case follow manufacturer's instructions for pH meter and for storage and preparation of electrodes for use. Recommended solutions for short-term storage of electrodes vary with type of electrode and manufacturer, but generally have a conductivity greater than 4000 $\mu\text{mho/cm}$. Tap water is a better substitute than distilled water, but pH 4

buffer is best for the single glass electrode and saturated KCl is preferred for a calomel and Ag^+AgCl reference electrode. Saturated KCl is the preferred solution for a combination electrode. Keep electrodes wet by returning them to storage solution whenever pH meter is not in use.

Before use, remove electrodes from storage solution, rinse, blot dry with a soft tissue, place in initial buffer solution, and set the isopotential point (§ 2a above). Select a second buffer within 2 pH units of sample pH and bring sample and buffer to same temperature, which may be the room temperature, a fixed temperature such as 25°C, or the temperature of a fresh sample. Remove electrodes from first buffer, rinse thoroughly with distilled water, blot dry, and immerse in second buffer. Record temperature of measurement and adjust temperature dial on meter so that meter indicates pH value of buffer at test temperature (this is a slope adjustment).

Use the pH value listed in the tables for the buffer used at the test temperature. Remove electrodes from second buffer, rinse thoroughly with distilled water and dry electrodes as indicated above. Immerse in a third buffer below pH 10, approximately 3 pH units different from the second; the reading should be within 0.1 unit for the pH of the third buffer. If the meter response shows a difference greater than 0.1 pH unit from expected value, look for trouble with the electrodes or potentiometer (see § 3a and b below).

The purpose of standardization is to adjust the response of the glass electrode to the instrument. When only occasional pH measurements are made standardize instrument before each measurement. When frequent measurements are made and the instrument is stable, standardize less frequently. If sample pH

TABLE 4500-H¹ III. STANDARD pH VALUES¹

Temperature °C	Primary Standards							Secondary Standards	
	Tartrate (Saturated)	Citric (0.05M)	Phthalate (0.05M)	Phosphate (1:1)	Phosphate (1:5)	Borax (0.01M)	Carbonate (0.025M)	Tetraoxide (0.05M)	Calcium Hydroxide (Saturated)
0			4.031	6.932	7.534	9.480	10.321	1.665	
5			3.998	6.949	7.501	9.392	10.248	1.668	
10			3.995	6.921	7.472	9.331	10.181	1.670	
15			3.995	6.898	7.449	9.276	10.120	1.672	
20			3.999	6.878	7.430	9.227	10.064	1.675	
25	3.557	3.736	4.004	6.863	7.415	9.183	10.014	1.679	12.454
30	3.552		4.011	6.851	7.403	9.143	9.968	1.683	
35	3.549		4.020	6.842	7.394	9.107	9.928	1.688	
37			4.024	6.839	7.392	9.093			
40	3.547		4.030	6.836	7.388	9.074	9.891	1.694	
45	3.547		4.042	6.832	7.385	9.044	9.859	1.700	
50	3.549		4.055	6.831	7.384	9.017	9.831	1.707	
55	3.554		4.070					1.715	
60	3.560		4.085					1.723	
70	3.580		4.12					1.743	
80	3.609		4.16					1.766	
90	3.650		4.19					1.792	
95	3.674		4.21					1.805	

values vary widely, standardize for each sample with a buffer having a pH within 1 to 2 pH units of the sample.

b. Sample analysis: Establish equilibrium between electrodes and sample by stirring sample to insure homogeneity, stir gently to minimize carbon dioxide entrainment. For buffered samples or those of high ionic strength, condition electrodes after cleaning by dipping them into sample for 1 min. Blot dry, immerse in a fresh portion of the same sample, and read pH.

With dilute, poorly buffered solutions, equilibrate electrodes by immersing in three or four successive portions of sample. Take a fresh sample to measure pH.

6. Trouble Shooting

a. Potentiometer: To locate trouble source disconnect electrodes and, using a short-circuit strap, connect reference electrode terminal to glass electrode terminal. Observe change in pH when instrument calibration knob is adjusted. If potentiometer is operating properly, it will respond rapidly and evenly to changes in calibration over a wide scale range. A faulty potentiometer will fail to respond, will react erratically, or will show a drift upon adjustment. Switch to the millivolt scale on which the meter should read zero. If unimpaired, do not attempt potentiometer repair other than maintenance as described in instrument manual.

b. Electrodes: If potentiometer is functioning properly, look for the instrument fault in the electrode pair. Substitute one electrode at a time and cross-check with two buffers that are about 4 pH units apart. A deviation greater than 0.1 pH unit indicates a faulty electrode. Glass electrodes fail because of scratches, deterioration, or accumulation of debris on the glass surface. Rejuvenate electrode by alternately immersing it three times: each in 0.1N HCl and 0.1N NaOH. If this fails, immerse tip in KF solution for 30 s. After rejuvenation, soak in pH 7.0 buffer overnight. Rinse and store in pH 7.0 buffer. Rinse again with distilled water before use. Protein coatings can be removed by soaking glass electrodes in a 10% pepsin solution adjusted to pH 1 to 2.

To check reference electrode, oppose the end of a questionable reference electrode against another one of the same type that is known to be good. Using an adapter, plug good reference electrode into glass electrode jack of potentiometer, then plug questionable electrode into reference electrode jack. Set meter to read millivolt and take readings with both electrodes immersed in the same electrolyte (KCl) solution and then in the same buffer solution. The millivolt readings should be 0 ± 5 mV for both solutions. If different electrodes are used, i.e., silver-silver chloride against calomel or vice versa, the reading will be 44 ± 5 mV for a good reference electrode.

Reference electrode troubles generally are traceable to a clogged junction. Interruption of the continuous trickle of electrolyte through the junction causes increase in response time and drift in reading. Clear a clogged junction by applying suction to the tip or by boiling tip in distilled water until the electrolyte

flows freely when suction is applied to tip or pressure is applied to the fill hole. Reversible junctions are available commercially.

6. Precision and Bias

By careful use of a laboratory pH meter with good electrodes, a precision of ± 0.02 pH unit and an accuracy of ± 0.05 pH unit can be achieved. However, ± 0.1 pH unit represents the limit of accuracy under normal conditions, especially for measurement of water and poorly buffered solutions. For this reason, report pH values to the nearest 0.1 pH unit. A synthetic sample of a Clark and Lubs buffer solution of pH 7.3 was analyzed electrometrically by 30 laboratories with a standard deviation of ± 0.13 pH unit.

7. References

1. BAAS, R.G. 1978. Concept and determination of pH. In I.M. Kolthoff & P.J. Elving, eds. *Treatise on Analytical Chemistry*, Part 1, Vol. 1, p. 821. Wiley-Interscience, New York, N.Y.
2. LASH, T.S. & A.J. DE BOWEN. 1957. Recent developments concerning the signs of electrode potentials. *J. Chem. Educ.* 34:433.
3. DAVIS, R.A. 1975. *Standard Reference Materials: Standardization of pH Measurements*. NBS Spec. Publ. 260-53, National Bur. Standards, Washington, D.C.

8. Bibliography

- CLARK, W.M. 1928. *The Determination of Hydrogen Ions*, 3rd ed. Williams & Wilkins Co., Baltimore, Md.
- DILL, M. 1941. *The Glass Electrode*. John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- BAAS, R.G. & S.F. ANGE. 1945. pH of aqueous mixtures of potassium dihydrogen phosphate and disodium hydrogen phosphate at 0 to 60°C. *J. Res. Nat. Bur. Standards* 50:373.
- LOUISIANA, W.F. 1946. Effect of temperature on the pH of natural water. *J. Amer. Water Works Assoc.* 38:179.
- FELDMAN, I. 1956. Use and abuse of pH measurements. *Anal. Chem.* 28:1839.
- BYSTER, H.T.S. 1956. *Hydrogen Ions*, 4th ed. D. Van Nostrand Co., Princeton, N.J.
- KOLTHOFF, I.M. & H.A. LANSBURY. 1958. *pH and Electrochemistry*. John Wiley & Sons, New York, N.Y.
- KOLTHOFF, I.M. & P.J. FAYN. 1959. *Treatise on Analytical Chemistry*, Part 1, Vol. 1, Chapter 40. Wiley-Interscience, New York, N.Y.
- BAAS, R.G. 1962. Revised standard values for pH measurements from 0 to 95°C. *J. Res. Nat. Bur. Standards* 65A:179.
- AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. 1954. *Simplified Procedures for Water Examination*. Manual M12, American Water Works Assoc., New York, N.Y.
- WHITMAN, M. 1957. *Reagent Grade Water: How, When and Why?* American Soc. Medical Technologists, The Slack Company, Austin, Tex.
- STABLES, H.R. & R.G. BAAS. 1959. Two new standards for the pH scale. *J. Res. Nat. Bur. Standards* 73A:37.
- BAAS, R.G. 1973. *Determination of pH, Theory and Practice*, 2nd ed. John Wiley & Sons, New York, N.Y.

**10.17. Método EPA METHOD 200.8 para determinación de metales en aguas
por ICPMS**

METHOD 200.8

**DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES
BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY**

**Revision 5.4
EMMC Version**

S.E. Long (Technology Applications Inc.), T.D. Martin, and E.R. Martin - Method 200.8,
Revisions 4.2 and 4.3 (1990)

S.E. Long (Technology Applications Inc.) and T.D. Martin - Method 200.8, Revision 4.4 (1991)

J.T. Creed, C.A. Brockhoff, and T.D. Martin - Method 200.8, Revision 5.4 (1996)

**ENVIRONMENTAL MONITORING SYSTEMS LABORATORY
OFFICE OF RESEARCH AND DEVELOPMENT
U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY
CINCINNATI, OHIO 45268
METHOD 200.8**

200.8-1

**DETERMINATION OF TRACE ELEMENTS IN WATERS AND WASTES
BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA - MASS SPECTROMETRY**

1.0 SCOPE AND APPLICATION

1.1 This method provides procedures for determination of dissolved elements in ground waters, surface waters and drinking water. It may also be used for determination of total recoverable element concentrations in these waters as well as wastewaters, sludges and soils samples. This method is applicable to the following elements:

Analyte		Chemical Abstract Services Registry Number (CASRN)
Aluminium	(Al)	7429-90-5
Antimony	(Sb)	7440-36-0
Arsenic	(As)	7440-38-2
Barium	(Ba)	7440-39-3
Beryllium	(Be)	7440-41-7
Cadmium	(Cd)	7440-43-9
Chromium	(Cr)	7440-47-3
Cobalt	(Co)	7440-48-4
Copper	(Cu)	7440-50-8
Lead	(Pb)	7439-92-1
Manganese	(Mn)	7439-95-5
Mercury	(Hg)	7439-97-6
Molybdenum	(Mo)	7439-98-7
Nickel	(Ni)	7440-02-0
Selenium	(Se)	7782-49-2
Silver	(Ag)	7440-22-4
Thallium	(Tl)	7440-28-0
Thorium	(Th)	7440-29-1
Uranium	(U)	7440-61-1
Vanadium	(V)	7440-62-2
Zinc	(Zn)	7440-66-6

Estimated instrument detection limits (IDLs) for these elements are listed in Table 1. These are intended as a guide to instrumental limits typical of a system optimized for multielement determinations and employing commercial instrumentation and pneumatic nebulization sample introduction. However, actual method detection limits (MDLs) and linear working ranges will be dependent on the sample matrix, instrumentation and selected operating conditions. Given in Table 7 are typical MDLs for both total recoverable determinations by "direct analysis" and where sample digestion is employed.

- 1.2 For reference where this method is approved for use in compliance monitoring programs (e.g., Clean Water Act (NPDES) or Safe Drinking Water Act (SDWA)) consult both the appropriate sections of the Code of Federal Regulation (40 CFR Part 136 Table 1B for NPDES, and Part 141 § 141.23 for drinking water), and the latest Federal Register announcements.
- 1.3 Dissolved elements are determined after suitable filtration and acid preservation. In order to reduce potential interferences, dissolved solids should not exceed 0.2% (w/v) (Section 4.1.4).
- 1.4 With the exception of silver, where this method is approved for the determination of certain metal and metalloid contaminants in drinking water, samples may be analyzed directly by pneumatic nebulization without acid digestion if the samples have been properly preserved with acid and have turbidity of <1 NTU at the time of analysis. This total recoverable determination procedure is referred to as "direct analysis".
- 1.5 For the determination of total recoverable analytes in aqueous and solid samples a digestion/extraction is required prior to analysis when the elements are not in solution (e.g., soils, sludges, sediments and aqueous samples that may contain particulate and suspended solids). Aqueous samples containing suspended or particulate material $\geq 1\%$ (w/v) should be extracted as a solid type sample (Section 11.2.2).
- 1.6 The total recoverable sample digestion procedure given in this method is not suitable for the determination of volatile organo-mercury compounds. However, for "direct analysis" of drinking water (turbidity <1 NTU), the combined concentrations of inorganic and organo-mercury in solution can be determined by "direct analysis" pneumatic nebulization provided gold is added to both samples and standards alike to eliminate memory interference effects.
- 1.7 Silver is only slightly soluble in the presence of chloride unless there is a sufficient chloride concentration to form the soluble chloride complex. Therefore, low recoveries of silver may occur in samples, fortified sample matrices and even fortified blanks if determined as a dissolved analyte or by "direct analysis" where the sample has not been processed using the total recoverable mixed acid digestion. For this reason it is recommended that samples be digested prior to the determination of silver. The total recoverable sample digestion procedure given in this method is suitable for the determination of silver in aqueous samples containing concentrations up to 0.1 mg/L. For the analysis of wastewater samples containing higher concentrations of silver, succeeding smaller volume, well mixed sample aliquots must be prepared until the analysis solution contains <0.1 mg/L silver. The extraction of solid samples containing concentrations of silver >50 mg/kg should be treated in a similar manner.
- 1.8 The total recoverable sample digestion procedure given in this method will solubilize and hold in solution only minimal concentrations of barium in the presence of free sulfate. For the analysis of barium in samples having varying

and unknown concentrations of sulfate, analysis should be completed as soon as possible after sample preparation.

- 1.9 This method should be used by analysts experienced in the use of inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), the interpretation of spectral and matrix interferences and procedures for their correction. A minimum of six months experience with commercial instrumentation is recommended.
- 1.10 Users of the method data should state the data-quality objectives prior to analysis. Users of the method must document and have on file the required initial demonstration performance data described in Section 9.2 prior to using the method for analysis.

2.0 SUMMARY OF METHOD

- 2.1 An aliquot of a well mixed, homogeneous aqueous or solid sample is accurately weighed or measured for sample processing. For total recoverable analysis of a solid or an aqueous sample containing undissolved material, analytes are first solubilized by gentle refluxing with nitric and hydrochloric acids. After cooling, the sample is made up to volume, is mixed and centrifuged or allowed to settle overnight prior to analysis. For the determination of dissolved analytes in a filtered aqueous sample aliquot, or for the "direct analysis" total recoverable determination of analytes in drinking water where sample turbidity is <1 NTU, the sample is made ready for analysis by the appropriate addition of nitric acid, and then diluted to a predetermined volume and mixed before analysis.
- 2.2 The method describes the multi-element determination of trace elements by ICP-MS.¹³ Sample material in solution is introduced by pneumatic nebulization into a radiofrequency plasma where energy transfer processes cause desolvation, atomization and ionization. The ions are extracted from the plasma through a differentially pumped vacuum interface and separated on the basis of their mass-to-charge ratio by a quadrupole mass spectrometer having a minimum resolution capability of 1 amu peak width at 5% peak height. The ions transmitted through the quadrupole are detected by an electron multiplier or Faraday detector and the ion information processed by a data handling system. Interferences relating to the technique (Section 4.0) must be recognized and corrected for. Such corrections must include compensation for isobaric elemental interferences and interferences from polyatomic ions derived from the plasma gas, reagents or sample matrix. Instrumental drift as well as suppressions or enhancements of instrument response caused by the sample matrix must be corrected for by the use of internal standards.

3.0 DEFINITIONS

- 3.1 Calibration Blank - A volume of reagent water acidified with the same acid matrix as in the calibration standards. The calibration blank is a zero standard and is used to calibrate the ICP instrument (Section 7.6.1).

- 3.2 **Calibration Standard (CAL)** - A solution prepared from the dilution of stock standard solutions. The CAL solutions are used to calibrate the instrument response with respect to analyte concentration (Section 7.4).
- 3.3 **Dissolved Analyte** - The concentration of analyte in an aqueous sample that will pass through a 0.45 μm membrane filter assembly prior to sample acidification (Section 11.1).
- 3.4 **Field Reagent Blank (FRB)** - An aliquot of reagent water or other blank matrix that is placed in a sample container in the laboratory and treated as a sample in all respects, including shipment to the sampling site, exposure to the sampling site conditions, storage, preservation, and all analytical procedures. The purpose of the FRB is to determine if method analytes or other interferences are present in the field environment (Section 8.5).
- 3.5 **Instrument Detection Limit (IDL)** - The concentration equivalent to the analyte signal which is equal to three times the standard deviation of a series of 10 replicate measurements of the calibration blank signal at the selected analytical mass(es). (Table 1).
- 3.6 **Internal Standard** - Pure analyte(s) added to a sample, extract, or standard solution in known amount(s) and used to measure the relative responses of other method analytes that are components of the same sample or solution. The internal standard must be an analyte that is not a sample component (Sections 7.5 and 9.4.5).
- 3.7 **Laboratory Duplicates (LD1 and LD2)** - Two aliquots of the same sample taken in the laboratory and analyzed separately with identical procedures. Analyses of LD1 and LD2 indicates precision associated with laboratory procedures, but not with sample collection, preservation, or storage procedures.
- 3.8 **Laboratory Fortified Blank (LFB)** - An aliquot of LRB to which known quantities of the method analytes are added in the laboratory. The LFB is analyzed exactly like a sample, and its purpose is to determine whether the methodology is in control and whether the laboratory is capable of making accurate and precise measurements (Sections 7.9 and 9.3.2).
- 3.9 **Laboratory Fortified Sample Matrix (LFM)** - An aliquot of an environmental sample to which known quantities of the method analytes are added in the laboratory. The LFM is analyzed exactly like a sample, and its purpose is to determine whether the sample matrix contributes bias to the analytical results. The background concentrations of the analytes in the sample matrix must be determined in a separate aliquot and the measured values in the LFM corrected for background concentrations (Section 9.4).
- 3.10 **Laboratory Reagent Blank (LRB)** - An aliquot of reagent water or other blank matrices that are treated exactly as a sample including exposure to all glassware, equipment, solvents, reagents, and internal standards that are used with other samples. The LRB is used to determine if method analytes or other interferences

are present in the laboratory environment, reagents, or apparatus (Sections 7.6.2 and 9.3.1).

- 3.11 **Linear Dynamic Range (LDR)** - The concentration range over which the instrument response to an analyte is linear (Section 9.2.2).
- 3.12 **Method Detection Limit (MDL)** - The minimum concentration of an analyte that can be identified, measured, and reported with 99% confidence that the analyte concentration is greater than zero (Section 9.2.4 and Table 7).
- 3.13 **Quality Control Sample (QCS)** - A solution of method analytes of known concentrations which is used to fortify an aliquot of LRB or sample matrix. The QCS is obtained from a source external to the laboratory and different from the source of calibration standards. It is used to check either laboratory or instrument performance (Sections 7.8 and 9.2.3).
- 3.14 **Solid Sample** - For the purpose of this method, a sample taken from material classified as either soil, sediment or sludge.
- 3.15 **Stock Standard Solution** - A concentrated solution containing one or more method analytes prepared in the laboratory using assayed reference materials or purchased from a reputable commercial source (Section 7.3).
- 3.16 **Total Recoverable Analyte** - The concentration of analyte determined either by "direct analysis" of an unfiltered acid preserved drinking water sample with turbidity of <1 NTU (Section 11.2.1), or by analysis of the solution extract of a solid sample or an unfiltered aqueous sample following digestion by refluxing with hot dilute mineral acid(s) as specified in the method (Sections 11.2 and 11.3).
- 3.17 **Tuning Solution** - A solution which is used to determine acceptable instrument performance prior to calibration and sample analyses (Section 7.7).
- 3.18 **Water Sample** - For the purpose of this method, a sample taken from one of the following sources: drinking, surface, ground, storm runoff, industrial or domestic wastewater.

10 INTERFERENCES

- 4.1 Several interference sources may cause inaccuracies in the determination of trace elements by ICP-MS. These are:
 - 4.1.1 **Isobaric elemental interferences** - Are caused by isotopes of different elements which form singly or doubly charged ions of the same nominal mass-to-charge ratio and which cannot be resolved by the mass spectrometer in use. All elements determined by this method have, at a minimum, one isotope free of isobaric elemental interference. Of the analytical isotopes recommended for use with this method (Table 4), only molybdenum-98 (ruthenium) and selenium-82 (krypton) have isobaric elemental interferences. If alternative analytical isotopes having higher

4.1.4 Physical interferences - Are associated with the physical processes which govern the transport of sample into the plasma, sample conversion processes in the plasma, and the transmission of ions through the plasma-mass spectrometer interface. These interferences may result in differences between instrument responses for the sample and the calibration standards. Physical interferences may occur in the transfer of solution to the nebulizer (e.g., viscosity effects), at the point of aerosol formation and transport to the plasma (e.g., surface tension), or during excitation and ionization processes within the plasma itself. High levels of dissolved solids in the sample may contribute deposits of material on the extraction and/or skimmer cones reducing the effective diameter of the orifices and therefore ion transmission. Dissolved solids levels not exceeding 0.2% (w/v) have been recommended to reduce such effects. Internal standardization may be effectively used to compensate for many physical interferences effects. Internal standards ideally should have similar

4.1.3 Isobaric polyatomic ion interferences - Are caused by ions consisting of more than one atom which have the same nominal mass-to-charge ratio as the isotope of interest, and which cannot be resolved by the mass spectrometer in use. These ions are commonly formed in the plasma or interface system from support gases or sample components. Most of the common interferences have been identified, and these are listed in Table 2 together with the method elements affected. Such interferences must be recognized, and when they cannot be avoided by the selection of alternative analytical isotopes, appropriate corrections must be made to the data. Equations for the correction of data should be established at the time of the analytical run sequence as the polyatomic ion interferences will be highly dependent on the sample matrix and chosen instrument conditions. In particular, the common $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ interference that affects the determination of both arsenic and selenium, can be greatly reduced with the use of high purity krypton free argon.

4.1.2 Abundance sensitivity - Is a property defining the degree to which the wings of a mass peak contribute to adjacent masses. The abundance sensitivity is affected by ion energy and quadrupole operating pressure. Wing overlap interferences may result when a small ion peak is being measured adjacent to a large one. The potential for these interferences should be recognized and the spectrometer resolution adjusted to minimize them.

natural abundance are selected in order to achieve greater sensitivity, an isobaric interference may occur. All data obtained under such conditions must be corrected by measuring the signal from another isotope of the interfering element and subtracting the appropriate signal ratio from the isotope of interest. A record of this correction process should be included with the report of the data. It should be noted that such corrections will only be as accurate as the accuracy of the isotope ratio used in the elemental equation for data calculations. Relevant isotope ratios should be established prior to the application of any corrections.

analytical behavior to the elements being determined.

- 4.1.5 **Memory Interferences** - Result when isotopes of elements in a previous sample contribute to the signals measured in a new sample. Memory effects can result from sample deposition on the sampler and skimmer cones, and from the buildup of sample material in the plasma torch and spray chamber. The site where these effects occur is dependent on the element and can be minimized by flushing the system with a rinse blank between samples (Section 7.6.3). The possibility of memory interferences should be recognized within an analytical run and suitable rinse times should be used to reduce them. The rinse times necessary for a particular element should be estimated prior to analysis. This may be achieved by aspirating a standard containing elements corresponding to 10 times the upper end of the linear range for a normal sample analysis period, followed by analysis of the rinse blank at designated intervals. The length of time required to reduce analyte signals to within a factor of 10 of the method detection limit, should be noted. Memory interferences may also be assessed within an analytical run by using a minimum of three replicate integrations for data acquisition. If the integrated signal values drop consecutively, the analyst should be alerted to the possibility of a memory effect, and should examine the analyte concentration in the previous sample to identify if this was high. If a memory interference is suspected, the sample should be reanalyzed after a long rinse period. In the determination of mercury, which suffers from severe memory effects, the addition of 100 µg/L gold will effectively rinse 5 µg/L mercury in approximately two minutes. Higher concentrations will require a longer rinse time.

5.0 SAFETY

- 5.1 The toxicity or carcinogenicity of reagents used in this method have not been fully established. Each chemical should be regarded as a potential health hazard and exposure to these compounds should be as low as reasonably achievable. Each laboratory is responsible for maintaining a current awareness file of OSHA regulations regarding the safe handling of the chemicals specified in this method.⁵⁸ A reference file of material data handling sheets should also be available to all personnel involved in the chemical analysis. Specifically, concentrated nitric and hydrochloric acids present various hazards and are moderately toxic and extremely irritating to skin and mucous membranes. Use these reagents in a fume hood whenever possible and if eye or skin contact occurs, flush with large volumes of water. Always wear safety glasses or a shield for eye protection, protective clothing and observe proper mixing when working with these reagents.
- 5.2 The acidification of samples containing reactive materials may result in the release of toxic gases, such as cyanides or sulfides. Acidification of samples should be done in a fume hood.
- 5.3 All personnel handling environmental samples known to contain or to have been

in contact with human waste should be immunized against known disease causative agents.

- 5.4 Analytical plasma sources emit radiofrequency radiation in addition to intense UV radiation. Suitable precautions should be taken to protect personnel from such hazards. The inductively coupled plasma should only be viewed with proper eye protection from UV emissions.
- 5.5 It is the responsibility of the user of this method to comply with relevant disposal and waste regulations. For guidance see Sections 14.0 and 15.0.

6.0 EQUIPMENT AND SUPPLIES

6.1 Inductively coupled plasma mass spectrometer:

- 6.1.1 Instrument capable of scanning the mass range 5-250 amu with a minimum resolution capability of 1 amu peak width at 5% peak height. Instrument may be fitted with a conventional or extended dynamic range detection system.

Note: If an electron multiplier detector is being used, precautions should be taken, where necessary, to prevent exposure to high ion flux. Otherwise changes in instrument response or damage to the multiplier may result.

- 6.1.2 Radio-frequency generator compliant with FCC regulations.
 - 6.1.3 Argon gas supply - High purity grade (99.99%). When analyses are conducted frequently, liquid argon is more economical and requires less frequent replacement of tanks than compressed argon in conventional cylinders (Section 4.1.3).
 - 6.1.4 A variable-speed peristaltic pump is required for solution delivery to the nebulizer.
 - 6.1.5 A mass-flow controller on the nebulizer gas supply is required. A water-cooled spray chamber may be of benefit in reducing some types of interferences (e.g., from polyatomic oxide species).
 - 6.1.6 If an electron multiplier detector is being used, precautions should be taken, where necessary, to prevent exposure to high ion flux. Otherwise changes in instrument response or damage to the multiplier may result. Samples having high concentrations of elements beyond the linear range of the instrument and with isotopes falling within scanning windows should be diluted prior to analysis.
- 6.2 Analytical balance, with capability to measure to 0.1 mg, for use in weighing solids, for preparing standards, and for determining dissolved solids in digests or extracts.

- 6.3 A temperature adjustable hot plate capable of maintaining a temperature of 95°C.
- 6.4 (Optional) A temperature adjustable block digester capable of maintaining a temperature of 95°C and equipped with 250 mL constricted digestion tubes.
- 6.5 (Optional) A steel cabinet centrifuge with guard bowl, electric timer and brake.
- 6.6 A gravity convection drying oven with thermostatic control capable of maintaining 105°C ± 5°C.
- 6.7 (Optional) An air displacement pipetter capable of delivering volumes ranging from 0.1-2500 µL with an assortment of high quality disposable pipet tips.
- 6.8 Mortar and pestle, ceramic or nonmetallic material.
- 6.9 Polypropylene sieve, 5-mesh (4 mm opening).
- 6.10 Labware - For determination of trace levels of elements, contamination and loss are of prime consideration. Potential contamination sources include improperly cleaned laboratory apparatus and general contamination within the laboratory environment from dust, etc. A clean laboratory work area designated for trace element sample handling must be used. Sample containers can introduce positive and negative errors in the determination of trace elements by (1) contributing contaminants through surface desorption or leaching, (2) depleting element concentrations through adsorption processes. All reusable labware (glass, quartz, polyethylene, PTFE, PMP, etc.) should be sufficiently clean for the task objectives. Several procedures found to provide clean labware include soaking overnight and thoroughly washing with laboratory-grade detergent and water, rinsing with tap water, and soaking for four hours or more in 20% (V/V) nitric acid or a mixture of dilute nitric and hydrochloric acid (1+2+9), followed by rinsing with reagent grade water and storing clean.

Note: Chromic acid must not be used for cleaning glassware.

- 6.10.1 Glassware - Volumetric flasks, graduated cylinders, funnels and centrifuge tubes (glass and/or metal free plastic).
- 6.10.2 Assorted calibrated pipettes.
- 6.10.3 Corning Phillips beakers (Corning 1080-250 or equivalent), 250 mL with 50 mm watch glasses.
- 6.10.4 Griffin beakers, 250 mL with 75 mm watch glasses and (optional) 75 mm ribbed watch glasses.
- 6.10.5 (Optional) PTFE and/or quartz beakers, 250 mL with PTFE covers.
- 6.10.6 Evaporating dishes or high-form crucibles, porcelain, 100 mL capacity.

200-B-11

Standard Stock Solutions - Stock standards may be purchased from a reputable commercial source or prepared from ultra high-purity grade chemicals or metals (99.99-99.999% pure). All salts should be dried for one hour at 105°C, unless otherwise specified. Stock solutions should be stored in FEP bottles. Replace stock standards when succeeding dilutions for preparation of the multielement stock standards can not be verified.

72 Reagent water - All references to reagent grade water in this method refer to ASTM Type I water (ASTM D1193). Suitable water may be prepared by passing distilled water through a mixed bed of anion and cation exchange resins.

718 Tartaric acid (CASRN 87-69-4).

717 Ammonium hydroxide, concentrated (sp.gr. 0.902).

716 Hydrochloric acid (1+4) - Add 200 mL conc. hydrochloric acid to 400 mL of reagent grade water and dilute to 1 L.

715 Hydrochloric acid (1+1) - Add 500 mL conc. hydrochloric acid to 400 mL of reagent grade water and dilute to 1 L.

714 Hydrochloric acid, concentrated (sp.gr. 1.19).

713 Nitric acid (1+9) - Add 100 mL conc. nitric acid to 400 mL of reagent grade water and dilute to 1 L.

712 Nitric acid (1+1) - Add 500 mL conc. nitric acid to 400 mL of reagent grade water and dilute to 1 L.

711 Nitric acid, concentrated (sp.gr. 1.41).

71 Reagents may contain elemental impurities that might affect the integrity of analytical data. Owing to the high sensitivity of ICP-AES, high-purity reagents should be used whenever possible. All acids used for this method must be of ultra high-purity grade. Suitable acids are available from a number of manufacturers or may be prepared by sub-boiling distillation. Nitric acid is preferred for ICP-AES in order to minimize polyatomic ion interferences. Several polyatomic ion interferences result when hydrochloric acid is used (Table 2), however, it should be noted that hydrochloric acid is required to maintain stability in solutions containing antimony and silver. When hydrochloric acid is used, corrections for the chloride polyatomic ion interferences must be applied to all data.

70 REAGENTS AND STANDARDS

6.10.8 One-piece stem FEP wash bottle with screw closure, 125 mL capacity.

6.10.7 Narrow-mouth storage bottles, FEP (fluorinated ethylene propylene) with FFE (ethylene tetrafluoroethylene) screw closure, 125-250 mL capacities.

CAUTION: Many metal salts are extremely toxic if inhaled or swallowed. Wash hands thoroughly after handling.

The following procedures may be used for preparing standard stock solutions:

Note: Some metals, particularly those which form surface oxides require cleaning prior to being weighed. This may be achieved by pickling the surface of the metal in acid. An amount in excess of the desired weight should be pickled repeatedly, rinsed with water, dried and weighed until the desired weight is achieved.

- 7.3.1 Aluminum solution, stock 1 mL = 1000 µg Al: Pickle aluminum metal in warm (1+1) HCl to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 10 mL conc. HCl and 2 mL conc. nitric acid, heating to effect solution. Continue heating until volume is reduced to 4 mL. Cool and add 4 mL reagent grade water. Heat until the volume is reduced to 2 mL. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.2 Antimony solution, stock 1 mL = 1000 µg Sb: Dissolve 0.100 g antimony powder in 2 mL (1+1) nitric acid and 0.5 mL conc. hydrochloric acid, heating to effect solution. Cool, add 20 mL reagent grade water and 0.15 g tartaric acid. Warm the solution to dissolve the white precipitate. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.3 Arsenic solution, stock 1 mL = 1000 µg As: Dissolve 0.1320 g As_2O_3 in a mixture of 50 mL reagent grade water and 1 mL conc. ammonium hydroxide. Heat gently to dissolve. Cool and acidify the solution with 2 mL conc. nitric acid. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.4 Barium solution, stock 1 mL = 1000 µg Ba: Dissolve 0.1437 g $BaCO_3$ in a solution mixture of 10 mL reagent grade water and 2 mL conc. nitric acid. Heat and stir to effect solution and degassing. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.5 Beryllium solution, stock 1 mL = 1000 µg Be: Dissolve 1.965 g $BeSO_4 \cdot 4H_2O$ (DO NOT DRY) in 50 mL reagent grade water. Add 1 mL conc. nitric acid. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.6 Bismuth solution, stock 1 mL = 1000 µg Bi: Dissolve 0.1115 g Bi_2O_3 in 5 mL conc. nitric acid. Heat to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.7 Cadmium solution, stock 1 mL = 1000 µg Cd: Pickle cadmium metal in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.8 Chromium solution, stock 1 mL = 1000 µg Cr: Dissolve 0.1923 g CrO_3 in a solution mixture of 10 mL reagent grade water and 1 mL conc. nitric

acid. Dilute to 100 mL with reagent grade water.

- 7.3.9 Cobalt solution, stock 1 mL = 1000 µg Co: Pickle cobalt metal in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.10 Copper solution, stock 1 mL = 1000 µg Cu: Pickle copper metal in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.11 Gold solution, stock 1 mL = 1000 µg Au: Dissolve 0.100 g high purity (99.9999%) Au shot in 10 mL of hot conc. nitric acid by dropwise addition of 5 mL conc. HCl and then reflux to expel oxides of nitrogen and chlorine. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.12 Indium solution, stock 1 mL = 1000 µg In: Pickle indium metal in (1+1) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 10 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.13 Lead solution, stock 1 mL = 1000 µg Pb: Dissolve 0.1599 g $PbNO_3$ in 5 mL (1+1) nitric acid. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.14 Magnesium solution, stock 1 mL = 1000 µg Mg: Dissolve 0.1658 g MgO in 10 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.15 Manganese solution, stock 1 mL = 1000 µg Mn: Pickle manganese flake in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.16 Mercury solution, stock 1 mL = 1000 µg Hg: **DO NOT DRY. CAUTION:** highly toxic element. Dissolve 0.1354 g $HgCl_2$ in reagent water. Add 5.0 mL concentrated HNO_3 and dilute to 100 mL with reagent water.
- 7.3.17 Molybdenum solution, stock 1 mL = 1000 µg Mo: Dissolve 0.1500 g MoO_3 in a solution mixture of 10 mL reagent grade water and 1 mL conc. ammonium hydroxide, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.18 Nickel solution, stock 1 mL = 1000 µg Ni: Dissolve 0.100 g nickel powder in 5 mL conc. nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.19 Scandium solution, stock 1 mL = 1000 µg Sc: Dissolve 0.1534 g Sc_2O_3 in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to

100 mL with reagent grade water.

- 7.3.20 Selenium solution, stock 1 mL = 1000 µg Se: Dissolve 0.1405 g SeO_2 in 20 mL ASTM Type I water. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.21 Silver solution, stock 1 mL = 1000 µg Ag: Dissolve 0.100 g silver metal in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water. Store in dark container.
- 7.3.22 Terbium solution, stock 1 mL = 1000 µg Tb: Dissolve 0.1176 g Tb_4O_7 in 5 mL conc. nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.23 Thallium solution, stock 1 mL = 1000 µg Tl: Dissolve 0.1303 g TlNO_3 in a solution mixture of 10 mL reagent grade water and 1 mL conc. nitric acid. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.24 Thorium solution, stock 1 mL = 1000 µg Th: Dissolve 0.2380 g $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (DO NOT DRY) in 20 mL reagent grade water. Dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.25 Uranium solution, stock 1 mL = 1000 µg U: Dissolve 0.2110 g $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (DO NOT DRY) in 20 mL reagent grade water and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.26 Vanadium solution, stock 1 mL = 1000 µg V: Pickle vanadium metal in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.27 Yttrium solution, stock 1 mL = 1000 µg Y: Dissolve 0.1270 g Y_2O_3 in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.
- 7.3.28 Zinc solution, stock 1 mL = 1000 µg Zn: Pickle zinc metal in (1+9) nitric acid to an exact weight of 0.100 g. Dissolve in 5 mL (1+1) nitric acid, heating to effect solution. Cool and dilute to 100 mL with reagent grade water.

- A Multielement Stock Standard Solutions - Care must be taken in the preparation of multielement stock standards that the elements are compatible and stable. Originating element stocks should be checked for the presence of impurities which might influence the accuracy of the standard. Freshly prepared standards should be transferred to acid cleaned, not previously used FEP fluorocarbon bottles for storage and monitored periodically for stability. The following combinations of elements are suggested:

Standard Solution A		Standard Solution B
Aluminum	Mercury	Barium
Antimony	Molybdenum	Silver
Arsenic	Nickel	
Beryllium	Selenium	
Cadmium	Thallium	
Chromium	Thorium	
Cobalt	Uranium	
Copper	Vanadium	
Lead	Zinc	
Manganese		

Except for selenium and mercury, multielement stock standard solutions A and B (1 mL = 10 µg) may be prepared by diluting 1.0 mL of each single element stock standard in the combination list to 100 mL with reagent water containing 1% (v/v) nitric acid. For mercury and selenium in solution A, aliquots of 0.05 mL and 5.0 mL of the respective stock standards should be diluted to the specified 100 mL (1 mL = 0.5 µg Hg and 50 µg Se). Replace the multielement stock standards when succeeding dilutions for preparation of the calibration standards cannot be verified with the quality control sample.

7.4.1 Preparation of calibration standards - fresh multielement calibration standards should be prepared every two weeks or as needed. Dilute each of the stock multielement standard solutions A and B to levels appropriate to the operating range of the instrument using reagent water containing 1% (v/v) nitric acid. The element concentrations in the standards should be sufficiently high to produce good measurement precision and to accurately define the slope of the response curve. Depending on the sensitivity of the instrument, concentrations ranging from 10-200 µg/L are suggested, except mercury, which should be limited to ≤5 µg/L. It should be noted the selenium concentration is always a factor of 5 greater than the other analytes. If the direct addition procedure is being used (Method A, Section 10.3), add internal standards (Section 7.5) to the calibration standards and store in FEP bottles. Calibration standards should be verified initially using a quality control sample (Section 7.8).

7.5 Internal Standards Stock Solution - 1 mL = 100 µg. Dilute 10 mL of scandium, yttrium, indium, terbium and bismuth stock standards (Section 7.3) to 100 mL with reagent water, and store in a FEP bottle. Use this solution concentrate for addition to blanks, calibration standards and samples, or dilute by an appropriate amount using 1% (v/v) nitric acid, if the internal standards are being added by peristaltic pump (Method B, Section 10.3).

Note: If mercury is to be determined by the "direct analysis" procedure, add an aliquot of the gold stock standard (Section 7.3.11) to the internal standard solution sufficient to provide a concentration of 100 µg/L in final the dilution of all blanks, calibration standards, and samples.

7.6 Blanks - Three types of blanks are required for this method. A calibration blank is used to establish the analytical calibration curve, the laboratory reagent blank is used to assess possible contamination from the sample preparation procedure and to assess spectral background and the rinse blank is used to flush the instrument between samples in order to reduce memory interferences.

7.6.1 Calibration blank - Consists of 1% (v/v) nitric acid in reagent grade water. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards.

7.6.2 Laboratory reagent blank (LRB) - Must contain all the reagents in the same volumes as used in processing the samples. The LRB must be carried through the same entire preparation scheme as the samples including digestion, when applicable. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards to the solution after preparation is complete.

7.6.3 Rinse blank - Consists of 2% (v/v) nitric acid in reagent grade water.

Note: If mercury is to be determined by the "direct analysis" procedure, add gold (Section 7.3.11) to the rinse blank to a concentration of 100 µg/L.

7.7 Tuning Solution - This solution is used for instrument tuning and mass calibration prior to analysis. The solution is prepared by mixing beryllium, magnesium, cobalt, indium and lead stock solutions (Section 7.3) in 1% (v/v) nitric acid to produce a concentration of 100 µg/L of each element. Internal standards are not added to this solution. (Depending on the sensitivity of the instrument, this solution may need to be diluted 10-fold.)

7.8 Quality Control Sample (QCS) - The QCS should be obtained from a source outside the laboratory. The concentration of the QCS solution analyzed will depend on the sensitivity of the instrument. To prepare the QCS dilute an appropriate aliquot of analytes to a concentration ≤ 100 µg/L in 1% (v/v) nitric acid. Because of lower sensitivity, selenium may be diluted to a concentration of < 500 µg/L, however, in all cases, mercury should be limited to a concentration of ≤ 5 µg/L. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards after dilution, mix and store in a FEP bottle. The QCS should be analyzed as needed to meet data-quality needs and a fresh solution should be prepared quarterly or more frequently as needed.

7.9 Laboratory Fortified Blank (LFB) - To an aliquot of LRB, add aliquots from multielement stock standards A and B (Section 7.4) to prepared the LFB. Depending on the sensitivity of the instrument, the fortified concentration used should range from 40-100 µg/L for each analyte, except selenium and mercury. For selenium the concentration should range from 200-500 µg/L, while the concentration range mercury should be limited to 2-5 µg/L. The LFB must be carried through the same entire preparation scheme as the samples including sample digestion, when applicable. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards to this solution after

preparation has been completed.

8.0 SAMPLE COLLECTION, PRESERVATION, AND STORAGE

- 8.1 Prior to the collection of an aqueous sample, consideration should be given to the type of data required, (i.e., dissolved or total recoverable), so that appropriate preservation and pretreatment steps can be taken. The pH of all aqueous samples must be tested immediately prior to aliquoting for processing or "direct analysis" to ensure the sample has been properly preserved. If properly acid preserved, the sample can be held up to 6 months before analysis.
- 8.2 For the determination of dissolved elements, the sample must be filtered through a 0.45 μm pore diameter membrane filter at the time of collection or as soon thereafter as practically possible. Use a portion of the sample to rinse the filter flask, discard this portion and collect the required volume of filtrate. Acidify the filtrate with (1+1) nitric acid immediately following filtration to pH <2.
- 8.3 For the determination of total recoverable elements in aqueous samples, samples are not filtered, but acidified with (1+1) nitric acid to pH <2 (normally, 3 mL of (1+1) acid per liter of sample is sufficient for most ambient and drinking water samples). Preservation may be done at the time of collection, however, to avoid the hazards of strong acids in the field, transport restrictions, and possible contamination it is recommended that the samples be returned to the laboratory within two weeks of collection and acid preserved upon receipt in the laboratory. Following acidification, the sample should be mixed, held for 16 hours, and then verified to be pH <2 just prior withdrawing an aliquot for processing or "direct analysis". If for some reason such as high alkalinity the sample pH is verified to be >2, more acid must be added and the sample held for 16 hours until verified to be pH <2. See Section 8.1.
- Note: When the nature of the sample is either unknown or known to be hazardous, acidification should be done in a fume hood. See Section 5.2.
- 8.4 Solid samples require no preservation prior to analysis other than storage at 4°C. There is no established holding time limitation for solid samples.
- 8.5 For aqueous samples, a field blank should be prepared and analyzed as required by the data user. Use the same container and acid as used in sample collection.

9.0 QUALITY CONTROL

- 9.1 Each laboratory using this method is required to operate a formal quality control (QC) program. The minimum requirements of this program consists of an initial demonstration of laboratory capability, and the periodic analysis of laboratory reagent blanks, fortified blanks and calibration solutions as a continuing check on performance. The laboratory is required to maintain performance records that define the quality of the data thus generated.
- 9.2 Initial Demonstration of Performance (mandatory)

MDL - (3) x (8)

Method detection limits (MDL) should be established for all analytes, using reagent water (banks) fortified at a concentration of two to five times the estimated detection limit. To determine MDL values, take seven replicate aliquots of the fortified reagent water and process through the entire analytical method. Perform all calculations defined in the method and report the concentration values in the appropriate units. Calculate the MDL as follows:

9.2.1

Quality control sample (QCS) - When beginning the use of this method, on a quarterly basis or as required to meet data-quality needs, verify the calibration standards and acceptable instrument performance with the preparation and analysis of a QCS (Section 7.8). To verify the calibration standards the determined mean concentration from three analyses of the QCS must be within $\pm 10\%$ of the stated QCS value. If the QCS is used for determining acceptable on-going instrument performance, analysis of the QCS prepared to a concentration of 100 $\mu\text{g/L}$ must be within $\pm 10\%$ of the stated value or within the acceptance limits listed in Table 8, whichever is the greater. If the QCS is not within the required limits, an immediate second analysis of the QCS is recommended to confirm unacceptable performance. If the calibration standards and/or acceptable instrument performance cannot be verified, the source of the problem must be identified and corrected before either proceeding on with the initial determination of method detection limits or continuing with on-going analyses.

9.2.3

Linear calibration ranges - Linear calibration ranges are primarily detector limited. The upper limit of the linear calibration range should be established for each analyte by determining the signal responses from a minimum of three different concentration standards, one of which is close to the upper limit of the linear range. Care should be taken to avoid potential damage to the detector during this process. The linear calibration range which may be used for the analysis of samples should be judged by the analyst from the resulting data. The upper LDR limit should be an observed signal no more than 10% below the level extrapolated from lower standards. Determined sample analyte concentrations that are greater than 90% of the determined upper LDR limit must be diluted and reanalyzed. The LDRs should be verified whenever, in the judgement of the analyst, a change in analytical performance caused by either a change in instrument hardware or operating conditions would dictate they be redetermined.

9.2.2

The initial determination of performance is used to characterize instrument performance (determination of linear calibration ranges and analysis of quality control samples) and laboratory performance (determination of method detection limits) prior to analyses conducted by this method.

9.2.1

where:

- t = Student's t value for a 99% confidence level and a standard deviation estimate with n-1 degrees of freedom (t = 3.14 for seven replicates)
- S = standard deviation of the replicate analyses

Note: If additional confirmation is desired, reanalyze the seven replicate aliquots on two more nonconsecutive days and again calculate the MDL values for each day. An average of the three MDL values for each analyte may provide for a more appropriate MDL estimate. If the relative standard deviation (RSD) from the analyses of the seven aliquots is <10%, the concentration used to determine the analyte MDL may have been inappropriately high for the determination. If so, this could result in the calculation of an unrealistically low MDL. Concurrently, determination of MDL in reagent water represents a best case situation and does not reflect possible matrix effects of real world samples. However, successful analyses of LfMs (Section 9.4) can give confidence to the MDL value determined in reagent water. Typical single laboratory MDL values using this method are given in Table 7.

The MDLs must be sufficient to detect analytes at the required levels according to compliance monitoring regulation (Section 1.2). MDLs should be determined annually, when a new operator begins work or whenever, in the judgement of the analyst, a change in analytical performance caused by either a change in instrument hardware or operating conditions would dictate they be redetermined.

9.3 Assessing Laboratory Performance (mandatory)

- 9.3.1 Laboratory reagent blank (LRB) - The laboratory must analyze at least one LRB (Section 7.6.2) with each batch of 20 or fewer of samples of the same matrix. LRB data are used to assess contamination from the laboratory environment and to characterize spectral background from the reagents used in sample processing. LRB values that exceed the MDL indicate laboratory or reagent contamination should be suspected. When LRB values constitute 10% or more of the analyte level determined for a sample or is 2.2 times the analyte MDL, whichever is greater, fresh aliquots of the samples must be prepared and analyzed again for the affected analytes after the source of contamination has been corrected and acceptable LRB values have been obtained.
- 9.3.2 Laboratory fortified blank (LFB) - The laboratory must analyze at least one LFB (Section 7.9) with each batch of samples. Calculate accuracy as percent recovery using the following equation:

$$R = \frac{LFB - LRB}{S} \times 100$$

where:

- R - percent recovery
- LFB - laboratory fortified blank
- LRB - laboratory reagent blank
- s - concentration equivalent of analyte added to fortify the LBR solution

If the recovery of any analyte falls outside the required control limits of 85-115%, that analyte is judged out of control, and the source of the problem should be identified and resolved before continuing analyses.

- 9.3.3 The laboratory must use LFB analyses data to assess laboratory performance against the required control limits of 85-115% (Section 9.3.2). When sufficient internal performance data become available (usually a minimum of 20-30 analyses), optional control limits can be developed from the mean percent recovery (\bar{x}) and the standard deviation (S) of the mean percent recovery. These data can be used to establish the upper and lower control limits as follows:

$$\text{UPPER CONTROL LIMIT} = \bar{x} + 3S$$

$$\text{LOWER CONTROL LIMIT} = \bar{x} - 3S$$

The optional control limits must be equal to or better than the required control limits of 85-115%. After each five to ten new recovery measurements, new control limits can be calculated using only the most recent 20-30 data points. Also, the standard deviation (S) data should be used to establish an on-going precision statement for the level of concentrations included in the LFB. These data must be kept on file and be available for review.

- 9.3.4 Instrument performance - For all determinations the laboratory must check instrument performance and verify that the instrument is properly calibrated on a continuing basis. To verify calibration run the calibration blank and calibration standards as surrogate samples immediately following each calibration routine, after every ten analyses and at the end of the sample run. The results of the analyses of the standards will indicate whether the calibration remains valid. The analysis of all analytes within the standard solutions must be within $\pm 10\%$ of calibration. If the calibration cannot be verified within the specified limits, the instrument must be recalibrated. (The instrument responses from the calibration check may be used for recalibration purposes, however, it must be verified before continuing sample analysis.) If the continuing calibration check is not confirmed within $\pm 15\%$, the previous 10 samples must be reanalyzed after recalibration. If the sample matrix is responsible for the calibration drift, it is recommended that the previous 10 samples are reanalyzed in groups of five between calibration checks to prevent a similar drift situation from occurring.

9.4 Assessing Analyte Recovery and Data Quality

- 9.4.1 Sample homogeneity and the chemical nature of the sample matrix can affect analyte recovery and the quality of the data. Taking separate aliquots from the sample for replicate and fortified analyses can in some cases assess the effect. Unless otherwise specified by the data user, laboratory or program, the following laboratory fortified matrix (LFM) procedure (Section 9.4.2) is required.
- 9.4.2 The laboratory must add a known amount of analyte to a minimum of 10% of the routine samples. In each case the LFM aliquot must be a duplicate of the aliquot used for sample analysis and for total recoverable determinations added prior to sample preparation. For water samples, the added analyte concentration must be the same as that used in the laboratory fortified blank (Section 7.9). For solid samples, the concentration added should be 100 mg/kg equivalent (200 µg/L in the analysis solution) except silver which should be limited to 50 mg/kg (Section 1.8). Over time, samples from all routine sample sources should be fortified.
- 9.4.3 Calculate the percent recovery for each analyte, corrected for background concentrations measured in the unfortified sample, and compare these values to the designated LFM recovery range of 70-130%. Recovery calculations are not required if the concentration of the analyte added is less than 30% of the sample background concentration. Percent recovery may be calculated in units appropriate to the matrix, using the following equation:

$$R = \frac{C_s - C}{s} \times 100$$

where:

- R - percent recovery
- C_s - fortified sample concentration
- C - sample background concentration
- s - concentration equivalent of analyte added to fortify the sample

- 9.4.4 If recovery of any analyte falls outside the designated range and laboratory performance for that analyte is shown to be in control (Section 9.3), the recovery problem encountered with the fortified sample is judged to be matrix related, not system related. The data user should be informed that the result for that analyte in the unfortified sample is suspect due to either the heterogeneous nature of the sample or an uncorrected matrix effect.
- 9.4.5 Internal standards responses - The analyst is expected to monitor the responses from the internal standards throughout the sample set being

10.3 Internal Standardization - Internal standardization must be used in all analyses to correct for instrument drift and physical interferences. A list of acceptable

10.2.2 Instrument stability must be demonstrated by running the tuning solution (Section 7.7) a minimum of five times with resulting relative standard deviations of absolute signals for all analytes of less than 5%.

10.2.1 Include proper operating configuration of instrument and data system. Allow a period of not less than 30 minutes for the instrument to warm up. During this process conduct mass calibration and resolution checks using the tuning solution. Resolution at low mass is indicated by magnesium isotopes 24, 25, and 26. Resolution at high mass is indicated by lead isotopes 206, 207, and 208. For good performance adjust spectrometer resolution to produce a peak width of approximately 0.75 amu at 5% peak height. Adjust mass calibration if it has shifted by more than 0.1 amu from unit mass.

10.2 Precalibration routine - The following precalibration routine must be completed prior to calibrating the instrument until such time it can be documented with periodic performance data that the instrument meets the criteria listed below without daily tuning.

10.1 Operating conditions - Because of the diversity of instrument hardware, no detailed instrument operating conditions are provided. The analyst is advised to follow the recommended operating conditions provided by the manufacturer. It is the responsibility of the analyst to verify that the instrument configuration and operating conditions satisfy the analytical requirements and to maintain quality control data verifying instrument performance and analytical results. Instrument operating conditions which were used to generate precision and recovery data for this method (Section 13.0) are included in Table 6.

10.0 CALIBRATION AND STANDARDIZATION

analyzed. Ratios of the internal standards responses against each other should also be monitored routinely. This information may be used to detect potential problems caused by mass dependent drift, errors incurred in adding the internal standards or increases in the concentrations of individual internal standards caused by background contributions from the sample. The absolute response of any one internal standard must not deviate more than 60-125% of the original response in the calibration blank. If deviations greater than these are observed, flush the instrument with the blank and monitor the responses in the calibration blank. If the responses of the internal standards are now within the limit, take a fresh aliquot of the sample, dilute by a further factor of two, add the internal standards and reanalyze. If after flushing the response of the internal standards in the calibration blank are out of limits, terminate the analysis and determine the cause of the drift. Possible causes of drift may be a partially blocked sampling cone or a change in the tuning condition of the instrument.

internal standards is provided in Table 3. For full mass range scans, a minimum of three internal standards must be used. Procedures described in this method for general application, detail the use of five internal standards; scandium, yttrium, indium, terbium and bismuth. These were used to generate the precision and recovery data attached to this method. Internal standards must be present in all samples, standards and blanks at identical levels. This may be achieved by directly adding an aliquot of the internal standards to the CAL, standard, blank or sample solution (Method A, Section 10.3), or alternatively by mixing with the solution prior to nebulization using a second channel of the peristaltic pump and a mixing coil (Method B, Section 10.3). The concentration of the internal standard should be sufficiently high that good precision is obtained in the measurement of the isotope used for data correction and to minimize the possibility of correction errors if the internal standard is naturally present in the sample. Depending on the sensitivity of the instrument, a concentration range of 20-200 µg/l. of each internal standard is recommended. Internal standards should be added to blanks, samples and standards in a like manner, so that dilution effects resulting from the addition may be disregarded.

10.4 Calibration - Prior to initial calibration, set up proper instrument software routines for quantitative analysis. The instrument must be calibrated using one of the internal standard routines (Method A or B) described in Section 10.3. The instrument must be calibrated for the analytes to be determined using the calibration blank (Section 7.6.1) and calibration standards A and B (Section 7.4.1) prepared at one or more concentration levels. A minimum of three replicate integrations are required for data acquisition. Use the average of the integrations for instrument calibration and data reporting.

10.5 The rinse blank should be used to flush the system between solution changes for blanks, standards and samples. Allow sufficient rinse time to remove traces of the previous sample (Section 4.1.5). Solvents should be aspirated for 30 seconds prior to the acquisition of data to allow equilibrium to be established.

11.0 PROCEDURE

11.1 Aqueous Sample Preparation - Dissolved Analytes

11.1.1 For the determination of dissolved analytes in ground and surface waters, pipet an aliquot (≥20 mL) of the filtered, acid preserved sample into a 50 mL polypropylene centrifuge tube. Add an appropriate volume of (1+1) nitric acid to adjust the acid concentration of the aliquot to approximate a 1% (v/v) nitric acid solution (e.g., add 0.4 mL (1+1) HNO₃ to a 20 mL aliquot of sample). If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards, cap the tube and mix. The sample is now ready for analysis (Section 1.2). Allowance for sample dilution should be made in the calculations.

Note: If a precipitate is formed during acidification, transport, or storage, the sample aliquot must be treated using the procedure in Section 11.2 prior to analysis.

11.2 Aqueous Sample Preparation - Total Recoverable Analytes

11.2.1 For the "direct analysis" of total recoverable analytes in drinking water samples containing turbidity <1 NTU, treat an unfiltered acid preserved sample aliquot using the sample preparation procedure described in Section 11.1.1 while making allowance for sample dilution in the data calculation. For the determination of total recoverable analytes in all other aqueous samples or for preconcentrating drinking water samples prior to analysis follow the procedure given in Sections 11.2.2 through 11.2.8.

11.2.2 For the determination of total recoverable analytes in aqueous samples (other than drinking water with <1 NTU turbidity), transfer a 100 mL (\pm 1 mL) aliquot from a well mixed, acid preserved sample to a 250 mL Griffin beaker (Sections 1.2, 1.3, 1.7, and 1.8). (When necessary, smaller sample aliquot volumes may be used.)

Note: If the sample contains undissolved solids >1%, a well mixed, acid preserved aliquot containing no more than 1 g particulate material should be cautiously evaporated to near 10 mL and extracted using the acid-mixture procedure described in Sections 11.3.3 through 11.3.7.

11.2.3 Add 2 mL (1+1) nitric acid and 1.0 mL of (1+1) hydrochloric acid to the beaker containing the measured volume of sample. Place the beaker on the hot plate for solution evaporation. The hot plate should be located in a fume hood and previously adjusted to provide evaporation at a temperature of approximately but no higher than 85°C. (See the following note.) The beaker should be covered with an elevated watch glass or other necessary steps should be taken to prevent sample contamination from the fume hood environment.

Note: For proper heating adjust the temperature control of the hot plate such that an uncovered Griffin beaker containing 50 mL of water placed in the center of the hot plate can be maintained at a temperature approximately but no higher than 85°C. (Once the beaker is covered with a watch glass the temperature of the water will rise to approximately 95°C.)

11.2.4 Reduce the volume of the sample aliquot to about 20 mL by gentle heating at 85°C. DO NOT BOIL. This step takes about two hours for a 100 mL aliquot with the rate of evaporation rapidly increasing as the sample volume approaches 20 mL. (A spare beaker containing 20 mL of water can be used as a gauge.)

11.2.5 Cover the lip of the beaker with a watch glass to reduce additional evaporation and gently reflux the sample for 30 minutes. (Slight boiling may occur, but vigorous boiling must be avoided to prevent loss of the HCl-H₂O azeotrope.)

11.2.6 Allow the beaker to cool. Quantitatively transfer the sample solution to

a 50 ml. volumetric flask or 50 ml. class A stoppered graduated cylinder, make to volume with reagent water, stopper and mix.

11.2.7 Allow any undissolved material to settle overnight, or centrifuge a portion of the prepared sample until clear. (If after centrifuging or standing overnight the sample contains suspended solids that would clog the nebulizer, a portion of the sample may be filtered for their removal prior to analysis. However, care should be exercised to avoid potential contamination from filtration.)

11.2.8 Prior to analysis, adjust the chloride concentration by pipetting 20 mL of the prepared solution into a 50 mL volumetric flask, dilute to volume with reagent water and mix. (If the dissolved solids in this solution are >0.2%, additional dilution may be required to prevent clogging of the extraction and/or skimmer cones. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards and mix. The sample is now ready for analysis. Because the effects of various matrices on the stability of diluted samples cannot be characterized, all analyses should be performed as soon as possible after the completed preparation.

11.3 Solid Sample Preparation - Total Recoverable Analytes

11.3.1 For the determination of total recoverable analytes in solid samples, mix the sample thoroughly and transfer a portion (>20 g) to tared weighing dish; weigh the sample and record the wet weight (WW). (For samples with <35% moisture a 20 g portion is sufficient. For samples with moisture >35% a larger aliquot 50-100 g is required.) Dry the sample to a constant weight at 60°C and record the dry weight (DW) for calculation of percent solids (Section 12.6). (The sample is dried at 60°C to prevent the loss of mercury and other possible volatile metallic compounds, to facilitate sieving, and to ready the sample for grinding.)

11.3.2 To achieve homogeneity, sieve the dried sample using a 5-mesh polypropylene sieve and grind in a mortar and pestle. (The sieve, mortar and pestle should be cleaned between samples.) From the dried, ground material weigh accurately a representative 1.0 ± 0.01 g aliquot (W) of the sample and transfer to a 250 mL Phillips beaker for acid extraction.

11.3.3 To the beaker add 4 mL of (1+1) HNO₃ and 10 mL of (1+4) HCl. Cover the lip of the beaker with a watch glass. Place the beaker on a hot plate for reflux extraction of the analytes. The hot plate should be located in a fume hood and previously adjusted to provide a reflux temperature of approximately 95°C. (See the following note.)

Note: For proper heating adjust the temperature control of the hot plate such that an uncovered Griffin beaker containing 50 mL of water placed in the center of the hot plate can be maintained at a temperature approximately but no higher than 85°C. (Once the beaker is covered with a watch glass the temperature of the water will rise to approximately

95°C.) Also, a block digester capable of maintaining a temperature of 95°C and equipped with 250 ml. constricted volumetric digestion tubes may be substituted for the hot plate and conical beakers in the extraction step.

- 11.3.4 Heat the sample and gently reflux for 30 minutes. Very slight boiling may occur, however vigorous boiling must be avoided to prevent loss of the HCl-H₂O azeotrope. Some solution evaporation will occur (3-4 mL).
- 11.3.5 Allow the sample to cool and quantitatively transfer the extract to a 100 mL volumetric flask. Dilute to volume with reagent water, stopper and mix.
- 11.3.6 Allow the sample extract solution to stand overnight to separate insoluble material or centrifuge a portion of the sample solution until clear. (If after centrifuging or standing overnight the extract solution contains suspended solids that would clog the nebulizer, a portion of the extract solution may be filtered for their removal prior to analysis. However, care should be exercised to avoid potential contamination from filtration.)
- 11.3.7 Prior to analysis, adjust the chloride concentration by pipetting 20 mL of the prepared solution into a 100 mL volumetric flask, dilute to volume with reagent water and mix. (If the dissolved solids in this solution are >0.2%, additional dilution may be required to prevent clogging of the extraction and/or skimmer cones. If the direct addition procedure (Method A, Section 10.3) is being used, add internal standards and mix. The sample extract is now ready for analysis. Because the effects of various matrices on the stability of diluted samples cannot be characterized, all analyses should be performed as soon as possible after the completed preparation.

Note: Determine the percent solids in the sample for use in calculations and for reporting data on a dry weight basis.

11.4 Sample Analysis

- 11.4.1 For every new or unusual matrix, it is highly recommended that a semi-quantitative analysis be carried out to screen the sample for elements at high concentration. Information gained from this may be used to prevent potential damage to the detector during sample analysis and to identify elements which may be higher than the linear range. Matrix screening may be carried out by using intelligent software, if available, or by diluting the sample by a factor of 500 and analyzing in a semi-quantitative mode. The sample should also be screened for background levels of all elements chosen for use as internal standards in order to prevent bias in the calculation of the analytical data.
- 11.4.2 Initiate instrument operating configuration. Tune and calibrate the instrument for the analytes of interest (Section 10.0).

- 11.4.3 Establish instrument software run procedures for quantitative analysis. For all sample analyses, a minimum of three replicate integrations are required for data acquisition. Use the average of the integrations for data reporting.
- 11.4.4 All masses which might affect data quality must be monitored during the analytical run. As a minimum, those masses prescribed in Table 4 must be monitored in the same scan as is used for the collection of the data. This information should be used to correct the data for identified interferences.
- 11.4.5 During the analysis of samples, the laboratory must comply with the required quality control described in Sections 9.3 and 9.4. Only for the determination of dissolved analytes or the "direct analysis" of drinking water with turbidity of <1 NTU is the sample digestion step of the LRB, LFR, and LFM not required.
- 11.4.6 The rinse blank should be used to flush the system between samples. Allow sufficient time to remove traces of the previous sample or a minimum of one minute (Section 4.1.5). Samples should be aspirated for 30 seconds prior to the collection of data.
- 11.4.7 Samples having concentrations higher than the established linear dynamic range should be diluted into range and reanalyzed. The sample should first be analyzed for the trace elements in the sample, protecting the detector from the high concentration elements, if necessary, by the selection of appropriate scanning windows. The sample should then be diluted for the determination of the remaining elements. Alternatively, the dynamic range may be adjusted by selecting an alternative isotope of lower natural abundance, provided quality control data for that isotope have been established. The dynamic range must not be adjusted by altering instrument conditions to an uncharacterized state.

12.0 DATA ANALYSIS AND CALCULATIONS

- 12.1 Elemental equations recommended for sample data calculations are listed in Table 5. Sample data should be reported in units of $\mu\text{g/L}$ for aqueous samples or mg/kg dry weight for solid samples. Do not report element concentrations below the determined MDL.
- 12.2 For data values less than 10, two significant figures should be used for reporting element concentrations. For data values greater than or equal to 10, three significant figures should be used.
- 12.3 For aqueous samples prepared by total recoverable procedure (Section 11.2), multiply solution concentrations by the dilution factor 1.25. If additional dilutions were made to any samples or an aqueous sample was prepared using the acid-mixture procedure described in Section 11.3, the appropriate factor should be applied to the calculated sample concentrations.

- 12.4 For total recoverable analytes in solid samples (Section 11.3), round the solution analyte concentrations ($\mu\text{g/L}$ in the analysis solution) as instructed in Section 12.2. Multiply the μL concentrations in the analysis solution by the factor 0.005 to calculate the mg/L analyte concentration in the 100 mL extract solution. (If additional dilutions were made to any samples, the appropriate factor should be applied to calculate analyte concentrations in the extract solution.) Report the data up to three significant figures as mg/kg dry-weight basis unless specified otherwise by the program or data user. Calculate the concentration using the equation below:

$$\text{Sample Conc. (mg/kg)}_{\text{dry-weight basis}} = \frac{C \times V}{W}$$

where:

- C = Concentration in the extract (mg/L)
- V = Volume of extract (L, 100 mL = 0.1L)
- W = Weight of sample aliquot extracted ($\text{g} \times 0.001 = \text{kg}$)

Do not report analyte data below the estimated solids MDL or an adjusted MDL because of additional dilutions required to complete the analysis.

- 12.5 To report percent solids in solid samples (Sect. 11.3) calculate as follows:

$$\% \text{ solids (S)} = \frac{DW}{WW} \times 100$$

where:

- DW = Sample weight (g) dried at 60°C
- WW = Sample weight (g) before drying

Note: If the data user, program or laboratory requires that the reported percent solids be determined by drying at 105°C , repeat the procedure given in Section 11.3 using a separate portion ($>20 \text{ g}$) of the sample and dry to constant weight at $103\text{-}105^\circ\text{C}$.

- 12.6 Data values should be corrected for instrument drift or sample matrix induced interferences by the application of Internal standardization. Corrections for characterized spectral interferences should be applied to the data. Chloride interference corrections should be made on all samples, regardless of the addition of hydrochloric acid, as the chloride ion is a common constituent of environmental samples.
- 12.7 If an element has more than one monitored isotope, examination of the concentration calculated for each isotope, or the isotope ratios, will provide useful information for the analyst in detecting a possible spectral interference.

Consideration should therefore be given to both primary and secondary isotopes in the evaluation of the element concentration. In some cases, secondary isotopes may be less sensitive or more prone to interferences than the primary recommended isotopes, therefore differences between the results do not necessarily indicate a problem with data calculated for the primary isotopes.

- 12.8 The QC data obtained during the analyses provide an indication of the quality of the sample data and should be provided with the sample results.

13.0 METHOD PERFORMANCE

- 13.1 Instrument operating conditions used for single laboratory testing of the method are summarized in Table 6. Total recoverable digestion and "direct analysis" MDLs determined using the procedure described in Section 9.2.4, are listed in Table 7.
- 13.2 Data obtained from single laboratory testing of the method are summarized in Table 9 for five water samples representing drinking water, surface water, ground water and waste effluent. Samples were prepared using the procedure described in Section 11.2. For each matrix, five replicates were analyzed and the average of the replicates used for determining the sample background concentration for each element. Two further pairs of duplicates were fortified at different concentration levels. For each method element, the sample background concentration, mean percent recovery, the standard deviation of the percent recovery and the relative percent difference between the duplicate fortified samples are listed in Table 8.
- 13.3 Data obtained from single laboratory testing of the method are summarized in Table 10 for three solid samples consisting of SRM 1645 River Sediment, EPA Hazardous Soil and EPA Electroplating Sludge. Samples were prepared using the procedure described in Section 11.3. For each method element, the sample background concentration, mean percent recovery, the standard deviation of the percent recovery and the relative percent difference between the duplicate fortified samples were determined as for Section 13.2.
- 13.4 Data obtained from single laboratory testing of the method for drinking water analysis using the "direct analysis" procedure (Section 11.2.1) are given in Table 11. Three drinking water samples of varying hardness collected from Regions 4, 6, and 10 were fortified to contain 1 µg/L of all metal primary contaminants, except selenium, which was added to a concentration of 20 µg/L. For each matrix, four replicate aliquots were analyzed to determine the sample background concentration of each analyte and four fortified aliquots were analyzed to determine mean percent recovery in each matrix. Listed in the Table 11 are the average mean percent recovery of each analyte in the three matrices and the standard deviation of the mean percent recoveries.
- 13.5 Listed in Table 12 are the regression equations for precision and bias developed from the joint USEPA/Association of Official Analytical Chemists (AOAC) multilaboratory validation study conducted on this method. These equations

were developed from data received from 13 laboratories on reagent water, drinking water and ground water. Listed in Tables 13 and 14, respectively, are the precision and recovery data from a wastewater digestate supplied to all laboratories and from a wastewater of the participant's choice. For a complete review of the study see Reference 11, Section 16.0 of this method.

14.0 POLLUTION PREVENTION

- 14.1 Pollution prevention encompasses any technique that reduces or eliminates the quantity or toxicity of waste at the point of generation. Numerous opportunities for pollution prevention exist in laboratory operation. The EPA has established a preferred hierarchy of environmental management techniques that places pollution prevention as the management option of first choice. Whenever feasible, laboratory personnel should use pollution prevention techniques to address their waste generation. When wastes cannot be feasibly reduced at the source, the Agency recommends recycling as the next best option.
- 14.2 For information about pollution prevention that may be applicable to laboratories and research institutions, consult "Less is Better: Laboratory Chemical Management for Waste Reduction", available from the American Chemical Society's Department of Government Relations and Science Policy, 1155 16th Street N.W., Washington D.C. 20036, (202)872-4477.

15.0 WASTE MANAGEMENT

- 15.1 The Environmental Protection Agency requires that laboratory waste management practices be conducted consistent with all applicable rules and regulations. The Agency urges laboratories to protect the air, water, and land by minimizing and controlling all releases from hoods and bench operations, complying with the letter and spirit of any sewer discharge permits and regulations, and by complying with all solid and hazardous waste regulations, particularly the hazardous waste identification rules and land disposal restrictions. For further information on waste management consult "The Waste Management Manual for Laboratory Personnel", available from the American Chemical Society at the address listed in the Section 14.2.

16.0 REFERENCES

1. Gray, A.L. and A. R. Date. Inductively Coupled Plasma Source Mass Spectrometry Using Continuum Flow Ion Extraction. *Analyst* **108** 1033-1050, 1983.
2. Houk, R.S. et al. Inductively Coupled Argon Plasma as an Ion Source for Mass Spectrometric Determination of Trace Elements. *Anal Chem* **52** 2283-2289, 1980.
3. Houk, R.S. Mass Spectrometry of Inductively Coupled Plasmas. *Anal Chem* **58** 97A-105A, 1986.
4. Thompson, J.J. and R. S. Houk. A Study of Internal Standardization in Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Appl Spec* **41** 801-806, 1987.