



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“VERIFICACIÓN DE VARIABLES ANALÍTICAS PARA LA  
DETERMINACIÓN DE CATIONES EN AGUA PROVENIENTES DE  
ESCORRENTÍAS DE AZOTEAS VERDES Y COMUNES”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA**

**PRESENTA**

**ESTEFANY GALICIA ALBA**



**CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX.,**

**2020**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE PROF.: GUTIERREZ LARA MARIA RAFAELA**

**VOCAL PROF.: GARCIA REYNOSO JOSE AGUSTIN**

**SECRETARIO PROF.: ANDRACA AYALA GEMA LUZ**

**1er. SUPLENTE PROF.: GARCIA GONZALEZ SERGIO ADRIAN**

**2° SUPLENTE PROF.: FRAGOSO OSORIO DAVID**

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**CENTRO DE CIENCIAS DE LA ATMÓSFERA, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

**Dra. Gema Luz Andraca Ayala**

## **SUPERVISOR TÉCNICO (Si lo hay):**

**M. en C. Lida Andrea Solórzano García**

## **SUSTENTANTE (S):**

**Estefany Galicia Alba**

# FACULTAD DE QUÍMICA

## AGRADECIMIENTOS

Primero y antes que todo, dar gracias a mi madre, por estar conmigo en cada paso que doy, por fortalecer mi corazón e iluminar mi mente y por haber sido mi soporte y compañía durante todo el periodo de estudio. A ese ser de luz que hace que mis días sean maravillosos. Con su amplia sonrisa, con esos ojos tan profundos, tan llenos de vida y valentía. Gracias por ser mi cómplice mi confidente, mi amiga, por ayudarme a crecer por amarme, por ser tan tú, pero sobre todo gracias por nunca cortarme las alas, sí te lo agradezco a ti ma. Porque mi corazón te pertenece. Te amo.

Mi profundo agradecimiento a todas las autoridades y personal conforman la Universidad Nacional Autónoma de México, por confiar en mí, abrirme las puertas y permitirme realizar todo el proceso de investigación dentro de su establecimiento educativo.

A la DGAPA por el apoyo recibido a través de proyecto.

De igual manera mis agradecimientos al Centro de Ciencias de la Atmósfera por permitirme entrar a sus instalaciones y hacer uso de ellas , a toda la Facultad de Química, a mis profesores de toda la carrera.

A la Dra. Gema Luz Andraca Ayala quien con la enseñanza de sus valiosos conocimientos hizo que pudiera crecer día a día como profesional, por siempre estar al pendiente de mis dudas, por resolver cada conflicto presentado de la mejor manera, por ser un ser muy humano y por haber sido quien me invito a realizar este trabajo, gracias por su paciencia, dedicación, apoyo incondicional y amistad.

A la Mtra. Lida Solorzano, por resolver mis dudas prontamente por sacarme de algunos problemas presentes en el desarrollo de este trabajo, por sus consejos y correcciones gracias a los que hoy puedo terminar este trabajo.

No puedo dejar de agradecerte a ti Moises Cortes, la persona mas especial que pudo darme Ciudad Universitaria, por todos esos días en los que esperabas pacientemente fuera del Centro de Ciencias de la Atmósfera, por siempre confiar en mis decisiones, por estar orgulloso de mi, por ser el hombre en el que me apoye durante mis crisis en este trabajo, por aconsejarme y siempre estar para escucharme, por tus regaños constantes para culminar este trabajo de tesis y por todo tu sincero amor.

Finalmente quiero expresar mi más grande y sincero agradecimiento a la Dra. Lyssette Elena Muñoz Villers principal colaborador durante todo este proceso, quien con su dirección, y colaboración permitió el desarrollo de este trabajo.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## DEDICATORIAS

Si bien este trabajo ha requerido de esfuerzo y mucha dedicación, no hubiese sido posible su finalización sin la cooperación desinteresada de todas y cada una de las personas que me acompañaron en el recorrido laborioso de este trabajo y muchas de las cuales han sido un soporte muy fuerte en momentos de angustia y desesperación.

A mi Universidad Nacional Autónoma de México, mi alma mater, con la cual tengo una deuda infinita por la formación académica, profesional y personal que he recibido en sus aulas, por la nobleza de brindar prestigio a mi educación a cambio de nada, prometo llevar en alto a esta institución a donde quiera que vaya.

A mis padres por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad, muchos de mis logros de los debo a ustedes entre los que se incluye este. Me formaron con reglas y con libertades siempre confiando en que la decisión que yo tomara sería la correcta con base a lo que ustedes me enseñaron, por motivarme constantemente para alcanzar todos mis anhelos y siempre pedirme un poco mas de mi, por su alta exigencia en cada ámbito de mi formación y por todo su amor.

A mis amados hermanos Ximena y Emiliano, quienes deseo que todos los días de su vida se sientan orgullosos de su hermana mayor y que puedan tomar de mi todo lo positivo que sirva a sus vidas, por siempre estar conmigo a distancia pero muy cerca.

A toda mi familia porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hicieron de mi una mejor persona y de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

A todas mis mejores amigas, por apoyarme cuando más las necesito, por extender su mano en momentos difíciles y por el amor brindado cada día, de verdad mil gracias hermanitas, siempre las llevo en mi corazón.

A mis compañeros y amigos presentes y pasados, quienes sin esperar nada a cambio compartieron su conocimiento, alegrías y tristezas y a todas aquellas personas que durante estos cinco años estuvieron a mi lado apoyandome y lograron junto conmigo que este sueño se haga realidad.

# FACULTAD DE QUÍMICA

***“La humanidad necesita hombres prácticos, que sacar el mayor provecho de su trabajo, y, sin olvidar el interés general, salvaguardar sus propios intereses. Pero la humanidad también necesita soñadores, para quienes el desarrollo de una tarea sea tan cautivante que les resulte imposible dedicar su atención a su propio beneficio”.***

***Marie Curie***

# FACULTAD DE QUÍMICA

## CONTENIDO

<b>INDÍCE DE FIGURAS</b> .....	<b>8</b>
<b>INDÍCE DE TABLAS</b> .....	<b>9</b>
<b>RESUMEN</b> .....	<b>11</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b> .....	<b>12</b>
<b>OBJETIVOS PARTICULARES</b> .....	<b>12</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b> .....	<b>13</b>

### CAPITULOS

#### 1. ANTECEDENTES

1.1 Azoteas Verdes en México.....	<b>15</b>
1.2 Azoteas Verdes Definición y Composición.....	<b>16</b>
1.2.1 Definición.....	<b>16</b>
1.2.2 Composición.....	<b>16</b>
1.3 Tipos de Azoteas Verdes.....	<b>17</b>
1.3.1 Azoteas Verdes Extensivas.....	<b>17</b>
1.3.2 Azoteas Verdes Semi-Intensivas.....	<b>18</b>
1.3.3 Azoteas Verdes Intensivas.....	<b>19</b>
1.4 Beneficios de Azoteas Verdes.....	<b>21</b>
1.4.1 Mitigación de CO <sub>2</sub> .....	<b>21</b>
1.4.2 Regulación de la humedad del ambiente.....	<b>21</b>
1.4.3 Reducción de la temperatura de la ciudad.....	<b>21</b>
1.4.4 Barreras acústicas.....	<b>21</b>
1.4.5 Función como aislantes térmicos de las construcciones.....	<b>21</b>
1.4.6 Actúan como filtros.....	<b>21</b>
1.4.7 Beneficios estéticos.....	<b>21</b>

#### 2. MARCO TEÓRICO

2.1. Agua de escorrentía proveniente de una azotea verde.....	<b>22</b>
2.1.1. Definición de agua de escorrentía.....	<b>22</b>
2.1.2. Factores que afectan la calidad del agua de escorrentía.....	<b>22</b>

# FACULTAD DE QUÍMICA

2.2. Impacto de los cationes $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ , en la calidad de agua de lluvia.....	23
2.2.1. Amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) .....	23
2.2.2. Sodio ( $\text{Na}^+$ ) .....	24
2.2.3. Potasio ( $\text{K}^+$ ) .....	25
2.3. Normatividad.....	25
2.4. Cromatografía.....	26
2.4.1. Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) .....	26
2.4.2. Instrumentación general del cromatógrafo.....	27
a) Sistema de suministro de fase móvil.....	27
b) Sistema de inyección de muestra.....	28
c) Columna cromatográfica.....	28
d) Detector.....	29
2.4.3. Cromatografía iónica.....	30
2.5 Curva de Calibración.....	31
2.6 Parámetros para la evaluación del método.....	32
2.6.1 Intervalo de trabajo.....	32
2.6.2 Linealidad.....	33
2.6.3 Límite de Detección.....	33
2.6.4 Límite de Cuantificación.....	33
2.6.5 Repetibilidad.....	33
2.6.6 Recobro.....	34
<b>3. METODOLOGÍA</b>	
3.1. Técnica analítica para la determinación de cationes .....	35
3.2. Procedimiento para la evaluación del método.....	36
3.3. Intervalo de trabajo y linealidad.....	38
3.4. Límite de Detección y de Cuantificación .....	40
3.5. Repetibilidad.....	40



# FACULTAD DE QUÍMICA

3.6 Recobro.....	41
<b>4. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS</b>	
4.1. Intervalo de trabajo y linealidad.....	42
4.2. Límite de detección y cuantificación.....	50
4.3. Repetibilidad.....	52
4.4. Recobro	
a) Recobro Fortificado.....	55
b) Recobro concentraciones desconocidas.....	58
<b>5. CONCLUSIONES.....</b>	<b>61</b>
<b>6. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>62</b>
<b>7. ANEXOS</b>	
<b>ANEXO 1.</b> Cálculos analíticos para la determinación de cationes.....	65
<b>ANEXO 2.</b> Curvas de Calibración obtenidas del Cromatógrafo.....	66
<b>ANEXO 3.</b> Propagación de la Incertidumbre.....	68
<b>8. DATOS COMPLEMENTARIOS.....</b>	<b>71</b>

# FACULTAD DE QUÍMICA

## INDÍCE DE FIGURAS

FIGURA 1.	COMPOSICIÓN POR PARTES DE UNA AZOTEA VERDE (Roof, 2019).	PAG.17
FIGURA 2.	CARACTERÍSTICAS DE LOS DISTINTOS TIPOS DE TECHOS VERDES (CASTAÑOS, 2015).	PAG.20
FIGURA 3.	ESQUEMA DE COMPONENTES DE UN CROMATÓGRAFO (CASTAÑOS, 2015).	PAG.31
FIGURA 4.	ESTÁNDARES DE CATIONES UTILIZADOS PARA LA SOLUCIÓN MADRE.	PAG.37
FIGURA 5.	EJEMPLO DE PREPARACIÓN DE SOLUCIÓN MADRE.	PAG.38
FIGURA 6.	GRÁFICA DE LAS TRES REPETICIONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE SODIO DEL MÉTODO PARA DETERMINACIÓN DE CATIONES.	PAG.43
FIGURA 7.	GRÁFICA DE LAS TRES REPETICIONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE AMONIO DEL MÉTODO PARA DETERMINACIÓN DE CATIONES.	PAG.43
FIGURA 8.	GRÁFICA DE LAS TRES REPETICIONES DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE POTASIO DEL MÉTODO PARA DETERMINACIÓN DE CATIONES.	PAG.44
FIGURA 9.	CURVA DE CALIBRACION PROMEDIO DE LA REGRESIÓN LINEAL DEL MÉTODO PARA CATIONES A 6 NIVELES PARA SODIO.	PAG.46
FIGURA 10.	CURVA DE CALIBRACION PROMEDIO DE LA REGRESIÓN LINEAL DEL MÉTODO PARA CATIONES A 6 NIVELES PARA AMONIO.	PAG.47
FIGURA 11.	CURVA DE CALIBRACION PROMEDIO DE LA REGRESIÓN LINEAL DEL MÉTODO PARA CATIONES A 6 NIVELES PARA AMONIO.	PAG.47
FIGURA 12.	GRÁFICO DE RESIDUALES PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA SODIO.	PAG.49
FIGURA 13.	GRÁFICO DE RESIDUALES PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA AMONIO.	PAG.49
FIGURA 14.	GRÁFICO DE RESIDUALES PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA POTASIO.	PAG.50
FIGURA 15.	CURVA PARA LA PRECISION DE LA MICROPIPETA DE 100 A 1000 $\mu$ L	PAG.70

# FACULTAD DE QUÍMICA

## INDÍCE DE TABLAS

TABLA 1.	PRINCIPALES CARACTERÍSTICAS DE LAS AZOTEAS VERDES	PAG.20
TABLA 2.	CONDICIONES CROMATOGRÁFICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE CATIONES	PAG.35
TABLA 3.	ÉSTANDARES EMPLEADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE CATIONES	PAG.36
TABLA 4.	PREPARACIÓN DE LA SALUCIÓN MADRE	PAG.37
TABLA 5.	DESCRIPCIÓN DE LOS NIVELES SELECCIONADOS PARA TODOS LOS CATIONES $\text{Na}^+$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+$	PAG.39
TABLA 6.	RESPUESTA DEL INSTRUMENTO PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA SODIO	PAG.44
TABLA 7.	RESPUESTA DEL INSTRUMENTO PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA AMONIO	PAG.45
TABLA 8.	RESPUESTA DEL INSTRUMENTO PARA LA LINEALIDAD DEL MÉTODO PARA POTASIO	PAG.45
TABLA 9.	ESTADÍSTICOS PROMEDIO DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO $\text{Na}^+$	PAG.48
TABLA 10.	ESTADÍSTICOS PROMEDIO DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO $\text{NH}_4^+$	PAG.48
TABLA 11.	ESTADÍSTICOS PROMEDIO DE LA LINEALIDAD DEL MÉTODO $\text{K}^+$	PAG.48
TABLA 12.	RESULTADOS DEL BLANCO Y VALORES DE LOS LÍMITES DEL MÉTODO PARA $\text{Na}^+$	PAG.51
TABLA 13.	RESULTADOS DEL BLANCO Y VALORES DE LOS LÍMITES DEL MÉTODO PARA $\text{NH}_4^+$	PAG.51
TABLA 14.	RESULTADOS DEL BLANCO Y VALORES DE LOS LÍMITES DEL MÉTODO PARA $\text{K}^+$	PAG.52
TABLA 15.	TABLA 15. RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.21 PPM $\text{Na}^+$	PAG.53
TABLA 16.	RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.21 PPM $\text{NH}_4^+$	PAG.53
TABLA 17.	RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.21 PPM $\text{K}^+$	PAG.54
TABLA 18.	RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.81 PPM $\text{Na}^+$	PAG.54
TABLA 19.	RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.81 PPM $\text{NH}_4^+$	PAG.54
TABLA 20.	RESULTADOS DE REPETIBILIDAD PARA LA CONCENTRACIÓN 0.81 PPM $\text{K}^+$	PAG.55

## FACULTAD DE QUÍMICA

TABLA 21.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA MUESTRA 14AVECP19SEP19 SIN FORTIFICAR	PAG.55
TABLA 22.	CONCENTRACIONES ADICIONADAS POR NIVEL DE FORTIFICADO	PAG.56
TABLA 23.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA FORTIFICADO 1	PAG.56
TABLA 24.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA LA FORTIFICADO 2	PAG.56
TABLA 25.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA LA FORTIFICADO 3	PAG.57
TABLA 26.	PRUEBA DE RECOBRO $\text{Na}^+$	PAG.57
TABLA 27.	PRUEBA DE RECOBRO $\text{NH}_4^+$	PAG.57
TABLA 28.	PRUEBA DE RECOBRO $\text{K}^+$	PAG.58
TABLA 29.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA MUESTRA A	PAG.59
TABLA 30.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA MUESTRA B	PAG.59
TABLA 31.	RESULTADOS DE RECOBRO PARA MUESTRA C	PAG.59
TABLA 32.	CÁLCULOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE $\text{Na}^+$	PAG.71
TABLA 33.	CÁLCULOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE $\text{NH}_4^+$	PAG.71
TABLA 34.	CÁLCULOS PARA LA ELABORACIÓN DE LA CURVA DE CALIBRACIÓN DE $\text{K}^+$	PAG.71

# FACULTAD DE QUÍMICA

## RESUMEN

El presente trabajo se realizó en el Laboratorio Compartido de Cromatografía de Líquidos del Centro de Ciencias de la Atmósfera (CCA), donde se llevó a cabo la implementación de un método que permita analizar cationes ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) provenientes de escorrentías de azoteas verdes, mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC, de high-performance Liquid Chromatography).

El uso de HPLC permite realizar las pruebas asignadas durante este trabajo, las variables analíticas necesarias para evaluar un método que permita analizar cationes, son parámetros estadísticos tales como: linealidad, intervalo de trabajo, límites de detección y cuantificación, repetibilidad y recobro. Mismos que permiten verificar la viabilidad de la implementación de un método para caracterizar cationes. Cada prueba experimental se lleva a cabo con soluciones estándares diluidas a partir de disoluciones patrones de calidad analítica.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## **OBJETIVO GENERAL**

- Implementar un método de análisis que permita determinar cationes presentes en muestras de agua de escorrentía de azotea verde y azotea común

## **OBJETIVOS PARTICULARES**

- Realizar la verificación del método analítico para el análisis de cationes.
- Elaborar un diagnóstico de los parámetros estadísticos que debe incluir la verificación del método.
- Obtener resultados que indiquen el buen funcionamiento del método analítico y que este se puede utilizar para caracterizar cationes provenientes de agua de escorrentías de azoteas verdes y comunes.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## JUSTIFICACIÓN

Uno de los grandes beneficios del uso de azoteas verdes es que es posible aprovechar el agua de lluvia si se realiza un buen manejo sobre la escorrentía pluvial de la azotea verde, al conocer los componentes principales de esta escorrentía es posible enriquecer aquellos favorables y también disminuir los que son considerados desfavorables si se encuentran en niveles superiores en las aguas de lluvia hasta un punto de convertirlas en aguas contaminadas, todo esto con el fin de favorecer la calidad de estas aguas.

Para conocer estos componentes se requiere de la verificación de las variables analíticas que caractericen estos componentes presentes en las escorrentías.

La determinación de la composición química del agua de lluvia de escorrentía proporciona información sobre las fuentes que contribuyen a la lluvia ácida y ayuda a mejorar la comprensión de la dispersión local y/o regional de los contaminantes y sus posibles efectos. Por este motivo, las mediciones de algunas especies químicas (cationes), presentes en el agua de lluvia provenientes de escorrentías de azoteas verdes, han sido objeto de esta investigación.

Por lo cual se debe demostrar que se puede implementar un método que permita determinar cationes como principal componente de estudio en las escorrentías de azoteas verdes y azoteas comunes.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## 1 ANTECEDENTES

Los techos verdes se pueden remontar hasta los jardines de Babilonia y el Imperio Romano, es decir, crecieron árboles en la parte superior de los edificios. Durante los siglos XIX y XX, los tejados de las principales ciudades de los Estados Unidos se ecologizaron para reemplazar los crecientes costos de la tierra de construir parques en el centro de la ciudad (Herman, 2003).

La implementación de techos verdes surge como una necesidad de los habitantes de algunos países de Europa y del Norte de América, donde se alcanzan temperaturas muy bajas, pues les ayudaba a conservar una confortable temperatura ambiente. El proceso de construcción, constaba de 2 o 3 capas de turba, apoyadas sobre ramas cubiertas por gruesos panes de césped, asegurándose el techo contaran con la inclinación necesaria para cumplir la función de un impermeabilizante, la arquitectura de los tejados de césped es principalmente una tradición nórdica (Gómez, 2014).

En tiempos más recientes, la gente usa el césped para cubrir sus techos con el propósito de aislamiento, que mantiene sus casas frescas en verano y cálida en invierno.

En la década de los 60 Bornkamm publicó el primer trabajo sobre azoteas verdes en Alemania. Posteriormente en los años 70s se investigó sobre distintos componentes de las azoteas verdes las dos décadas siguientes estas incrementaron de 1 millón de metros cuadrados a 10 millones en Alemania, debido a la conformación del gobierno además algunos otros estados europeos adoptaron estrategias similares generando así una industria de azoteas verdes (José, 2014).

En los últimos años se ha considerado que la mayor parte del calentamiento global haya ocurrido debido a emisiones de gases de efecto invernadero, causadas por la actividad de seres humanos, estos atrapan el calor y al paso del tiempo se hace presente este problema ambiental. (IPCC, 2014).

No es un conflicto nuevo, pero al día de hoy sigue siendo un tema de gran importancia en ciudades con mucha actividad cotidiana debido a que es en donde más se agravan las emisiones de contaminantes y con ello todos los problemas ambientales y de salud que esto conlleva.



# FACULTAD DE QUÍMICA

En consecuencia a estos problemas y con el paso del tiempo, se han ido desarrollando e implementando mejoras, con el fin de obtener un mejor resultado en esta tecnología, dado que en la actualidad, el cuidado y preservación del medio ambiente se ha convertido en un tema de interés común y que cada día cobra más relevancia en la sociedad, en la Ciudad de México por ejemplo, actualmente se tienen normas, recomendaciones y lineamientos que incentiven el uso de tecnologías verdes en los edificios, por ello, actualmente existen empresas dedicadas a la instalación de techos verdes, puesto que además de ser una tecnología amigable con el ambiente, es también un atractivo visual, estos avances han hecho más eficientes y costosos los modernos techos verdes.

Hoy en día, el líder mundial en tecnologías de techos verdes es Alemania, donde más del 10% de las casas han instalado techos verdes (Köhler, 2006)

## 1.1 AZOTEAS VERDES EN MÉXICO

La Secretaría del Medio Ambiente (SEDEMA) ha venido impulsando desde el año 2007 la creación de áreas verdes inducidas mediante el sistema para la naturación de azoteas. Con este sistema se crean azoteas verdes en construcciones de tipos diversos generando beneficios ambientales y sociales.

Actualmente la SEDEMA en coordinación con la Secretaría de Finanzas, otorga un beneficio fiscal del 10% en la reducción del impuesto predial, a las personas físicas que acrediten ser propietarias de inmuebles destinados a uso habitacional y que instalen voluntariamente un sistema de naturación de azoteas o azotea verde en los techos de sus viviendas.

El objetivo de este descuento es incentivar el incremento de las superficies de las áreas verdes urbanas en la Ciudad de México, con esto la Secretaría del Medio Ambiente pretende compensar la pérdida de áreas verdes que la construcción de edificaciones representa en la ciudad. Este incentivo induce de manera directa a brindar a los habitantes de la Ciudad de México muchos beneficios ambientales y beneficios artísticos en el paisaje. Este 10% aplicara siempre que la naturación ocupe una tercera parte del total de la superficie y cumpla la Norma Ambiental NADF-013-RNAT-2007 emitida por la Secretaria del Medio Ambiente y también los lineamientos contemplados en la Gaceta Oficial del Distrito Federal (CDMX, 2019) .

## 1.2 AZOTEAS VERDES DEFINICIÓN Y COMPOSICIÓN

### 1.2.1 Definición

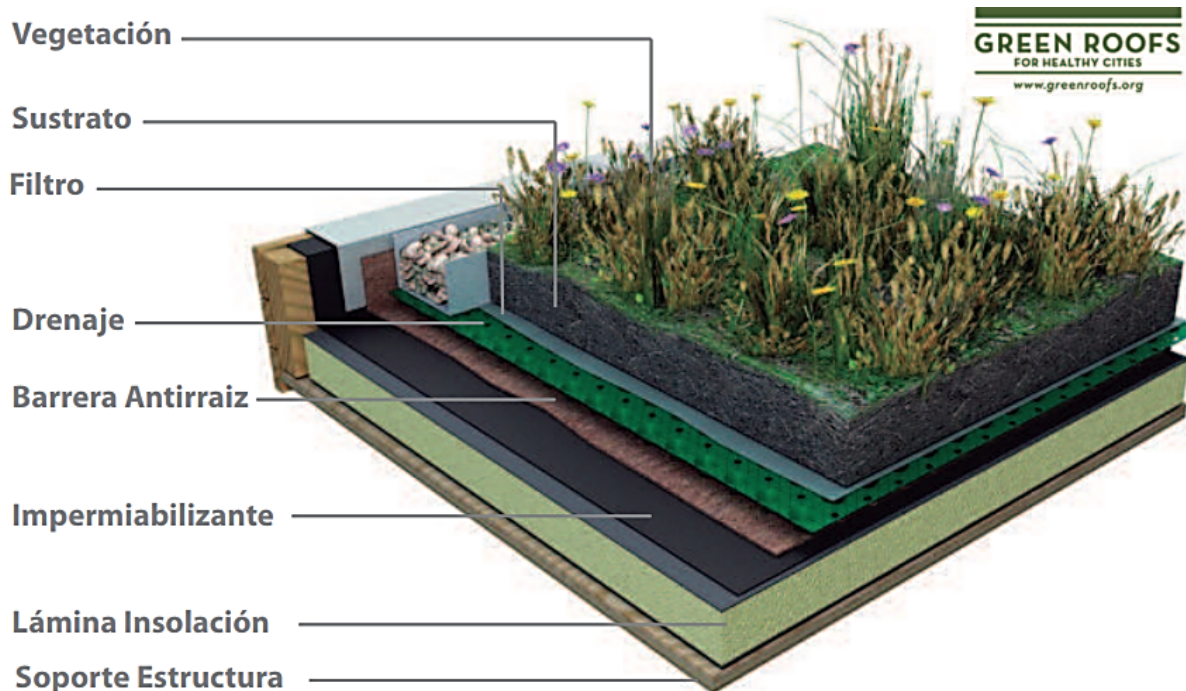
Se entiende como el techo de un edificio que esta parcial o totalmente cubierto de vegetación ya sea en suelo o en un medio de cultivo apropiado con el uso de tecnologías para mejorar el hábitat o ahorrar en consumo de energía, por lo tanto tienen una función ecológica entre otros beneficios importantes como: aislantes acústicos, captadores de partículas suspendidas en el aire, reducen la contaminación ambiental y proporcionan oxígeno, aumentan los m<sup>2</sup> de área verde en la ciudad, enfrían y humidifican el aire, aumentan la retención de agua, entre otras. También son llamados techos ajardinados, techos ecológicos o techos verdes (Babak Rajin, 2015).

### 1.2.2 Composición

Se trata de un sistema de capas que incorpora el uso de varios componentes sobre cubiertas de techos. Para su debido funcionamiento algunas de las partes más importantes son las membranas de impermeabilización ya que deben garantizar aislación, servir de barrera a las raíces, filtrar y drenar entre sus funciones principales además del papel que juega el sustrato debido a que es donde mayoritariamente se lleva acabo el aporte o disminución de cationes en el agua de escorrentía.

Se presenta una breve descripción de las Capas de una azotea verde (*Fig. 1*)

1. Capa vegetal (compuesta por las plantas, pastos y flores que se sembrarán en la superficie).
2. Material para crecimiento de las plantas o sustrato (normalmente una mezcla nutritiva de tierra de vivero y otros compuestos orgánicos).
3. Capa o tela de filtración (contiene a la tierra y a las raíces, pero permite el paso del agua para drenar.)
4. Capa de drenado y captación de agua pluvial (compuesta por arenas u otros materiales de grano grande que permiten el paso del agua, pero no otros compuestos sólidos, y la almacenan o canalizan para su uso posterior).
5. Barrera de raíces
6. Membrana impermeable (detiene el paso de agua y humedades a la parte estructural de la azotea).



**Figura 1.** Composición por partes de una azotea verde (Roof, 2019)

## 1.3 TIPOS DE AZOTEAS VERDES

De acuerdo con la NADF-013-RNAT-2007 sobre Azoteas Verdes, éstos se dividen en tres tipos diferentes: intensiva, semi-intensiva y extensiva (*Fig. 2*), los cuales están en función de los usos, de la vegetación y de los requisitos de mantenimiento, factores que inciden en su construcción y de los métodos utilizados para su realización. Estas diferentes tipologías tienen una repercusión crítica en cuanto a la carga final de la cubierta y también en la selección tanto de los diferentes tipos de plantas y sustratos como de su posterior mantenimiento.

### 1.3.1 AZOTEAS VERDES EXTENSIVAS

Las cubiertas verdes extensivas actúan como una capa ecológica que aporta a la sociedad diversos beneficios ambientales y al propietario del edificio otros tantos más específicos como pueden ser de ahorro energético y en el costo del ciclo de vida de la cubierta. Son un sistema de cubierta ligera, con una capa mínima de sustrato entre 10 y 15 cm, con lo que podrían ser instalados en cualquier techo sin cambios o con mínimos refuerzos en la estructura para el soporte de peso adicional. Presenta un contenido bajo en nutrientes, que involucra una vegetación aparentemente natural que requiere muy pocos cuidados para su mantenimiento y desarrollo correctos (Kambam Gireeshma, 2016).

# FACULTAD DE QUÍMICA

Las plantas que se vayan a usar deberán tener sistemas de raíces de poca profundidad, ser particularmente muy resistentes para poder desarrollarse con las condiciones extremas de las ubicaciones en donde serán implantadas, y deberán tener la capacidad de poder regenerarse fácilmente. Estas plantas serán preferentemente naturales de la región climática de aplicación o plantas que estén completamente integradas en ese clima.

Las más utilizadas son las del género “*Sedum*”, debido a que son plantas suculentas, que se regeneran fácilmente, tiene raíces no agresivas, son resistentes a la sequía y al fuego, dado que tienen follaje con alto contenido de humedad y bajo de resinas. Pueden propagarse usando semillas o esquejes e incluso pueden ser cultivadas por fuera del sitio final de ubicación y posteriormente instaladas.

De acuerdo a la precipitación de la zona, puede requerirse un sistema de riego o no. Todo el sistema de techo extensivo, aporta una carga adicional de 60 a 180 kg/m<sup>2</sup>. Normalmente no son transitables, aunque siempre deberán ser accesibles para su mantenimiento (Kambam Gireeshma, 2016).

## **1.3.2 AZOTEAS VERDES SEMI-INTENSIVAS**

Son un tipo de cubierta verde que puede incluir las características de las cubiertas tanto intensivas como extensivas. Las cubiertas verdes semi-intensivas requieren una profundidad de sustrato generalmente entre 15-30 cm y pueden utilizar un rango de plantas más amplio comparado con las cubiertas extensivas, como los arbustos y plantas lignificadas. La cubierta verde semi-intensiva en general involucra el uso de plantas herbáceas, tapizantes y arbustivas.

El alcance del diseño y las opciones de uso disponibles son limitados en comparación con la cubierta verde intensiva. Las plantas usadas ejercen pocas demandas acerca de las capas y sobre la estructura de la cubierta y en general requieren un riego y una fertilización reducidos, dependiendo de las plantas establecidas, precisando siempre un mantenimiento básico. Un techo verde semi-intensivo cuesta menos de construir que uno intensivo. También admiten el tránsito y uso moderado de la cubierta por personas (Köhler, 2006).

## 1.3.3 AZOTEAS VERDES INTENSIVAS

Pueden ser utilizados como jardines reales, ya que provee beneficios semejantes a un pequeño parque urbano o jardín privado. Diseñadas principalmente para el uso recreativo, las cubiertas verdes intensivas están acondicionadas generalmente con una capa de sustrato superior a 40 cm de grosor y requieren un mantenimiento regular.

La cubierta verde intensiva consiste en la implantación de plantas perennes, herbáceas arbustivas e incluso árboles. Éstos pueden ser colocados a diferentes alturas y perfiles. La amplia gama de opciones de vegetación disponible permite una diversidad comparable a la de las implantadas a nivel de suelo. Las plantas usadas ejercen unas grandes demandas acerca del grosor y prestaciones de las diferentes capas y sobre la resistencia mecánica de la estructura de la cubierta.

Se necesita una atención intensiva para mantener este tipo de cubiertas verdes, en particular se requiere un mantenimiento regular de limpieza, riego, fertilización, poda y siega, algo habitual en un parque o jardín a nivel de suelo.

Los techos intensivos también tienden a ser más caros que los extensivos debido a la necesidad de un edificio más estructuralmente sólido para soportar la carga generada.

Ya que aportan una carga entre 250 kg y 400 kg/m<sup>2</sup>, o aún más, en caso de que el espesor del medio de cultivo sea mayor.

Las áreas verdes de los techos intensivos pueden añadir un gran valor a los edificios, con mejores vistas. Al fin y al cabo, son techos accesibles diseñados para permitir a las personas relajarse, asistir a eventos o participar en la jardinería.

En definitiva, el diseño de una azotea verde depende del uso específico que se le dará al proyecto y del presupuesto. Para un proyecto con fines puramente ecológicos, se puede optar por un diseño extensivo. Si el área está diseñada como espacio urbano para ser disfrutado por varias personas, un proyecto intensivo o semi-intensivo tendrá mejores resultados.

Las construcciones típicas de una ciudad, hacen que los techos verdes de tipo extensivo sean los más apropiados para modificar cubiertas ya construidas, al componerse primordialmente de prados. Se acomodan mejor a las estructuras de edificios preexistentes ya que requieren menores adecuaciones del techo subyacente (Babak Rajin, 2015).

# FACULTAD DE QUÍMICA

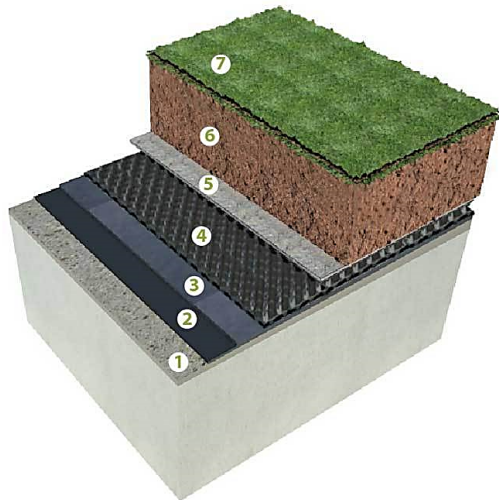
A continuación, la Tabla 1. Resume las principales características de los diferentes tipos de azoteas verdes.

**Tabla 1. Principales características de las azoteas verdes**

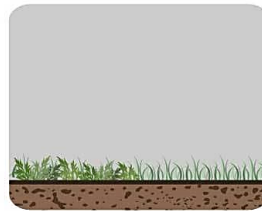
	Azoteas Verdes extensivas	Azoteas Verdes semi-intensivas	Azoteas Verdes intensivas
Mantenimiento	Bajo	Periódico	Alto
Riego	No, en función de su localización	Medio	Regularmente
Vegetación	Musgos, Sedum, hierbas y césped	Hierbas, césped y arbustos	Pasto, arbustos y árboles
Profundidad del sustrato	10-15 cm	15-30 cm	>40 cm
Peso (carga adicional)	110-140 kg/m <sup>2</sup>	140-250 kg/m <sup>2</sup>	>250 kg/m <sup>2</sup>
Costo	Bajo	Medio	Alto
Usos	Ecológicos y de protección a techos	Dependiendo del diseño	Parque o jardinería publica

Extensivo - Semi Intensivo - Intensivo

Tipos de sistema Techo Verde



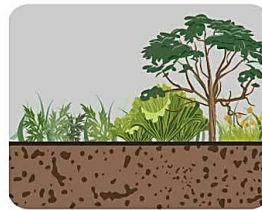
1. Losa de concreto
2. Membrana Impermeabilizante anti raíz PVC GEO-VER
3. Geotextil no tejido RET-VER 140
4. Lamina drenante DREN-VER
5. Lamina filtrante FILT
6. Sustrato SUS-VER 1001
7. Cobertura vegetal (Especies según diseño paisajista)



**Extensivo**  
 Espesor: 10 - 20 cm.  
 Peso: 70 - 160 kg/m<sup>2</sup>.  
 Vegetación: Sedums, Musgos, Gramineas y Herbaceas.  
 Mantenimiento: Bajo



**Semi Intensivo**  
 Espesor: 15 - 35 cm.  
 Peso: 120 - 250 kg/m<sup>2</sup>.  
 Vegetación: Gramineas, Herbaceas, Arbustos  
 Mantenimiento: Bajo



**Intensivo**  
 Espesor: 40 - 100 cm.  
 Peso: Superior a 400 kg/m<sup>2</sup>.  
 Vegetación: Gramineas, Herbaceas, Arbustos y Arboles  
 Mantenimiento: Alto

**Figura 2. Características de los distintos tipos de techos verdes (CASTAÑOS, 2015)**

## 1.4. BENEFICIOS DE AZOTEAS VERDES

Los techos verdes proporcionan beneficios ecológicos, económicos y sociales como el manejo de aguas de tormenta, conservación de la energía, mitigación de los efectos de isla de calor urbana, incremento en la duración de las cubiertas, mitigación del ruido y la contaminación del aire y el incremento de la biodiversidad urbana. Adicionalmente pueden proveer un entorno más amigable y estético para los lugares de trabajo y vivienda (Getter K. &., 2008).

A continuación, se mencionan beneficios más importantes del uso de azoteas verdes:

**1.4.1 Mitigación de CO<sub>2</sub>**, dependiendo del tipo de azotea verde, se ha mencionado que el tipo de sustrato y plantas colocadas en cada una es distinto, pero lo que no es distinto es que las plantas de estas azoteas verdes filtran grandes cantidades de CO<sub>2</sub> del aire, algunas en mayor cantidad que otras (Meyer, 1999).

**1.4.2 Regulan la humedad del ambiente**, haciéndolo menos reseco debido a la transpiración del agua de la vegetación de la azotea verde (Zhao, 2014).

**1.4.3 Reducen la temperatura de la ciudad**, cuyo asfalto y construcciones no permiten la disipación del calor por la noche, creando lo que se conoce como efecto "isla de calor". La isla de calor se refiere a la acumulación de calor que aumenta en espacios con grandes construcciones y grandes pavimentaciones, los cuales guardan el calor y aumentan la sensación térmica (Saadatin, 2013).

**1.4.4 Barreras acústicas**, los espacios verdes colocados en áreas urbanas donde se genera mucha actividad, reducen la propagación de ruido en toda la construcción que las soporta, pues son capaces de absorber el sonido formando esa especie de barrera (Vn Renterghem, 2011).

**1.4.5 Funcionan como aislantes térmicos de las construcciones**, por lo cual disminuyen el uso de aire acondicionado en las épocas de calor y mantienen los edificios calientes durante el invierno, lo que representa disminución de gastos de energía eléctrica.

**1.4.6 Actúan como filtros**, amortiguan los contaminantes que contiene el agua de lluvia, en ocasiones existe lluvia ácida la cual contiene altas concentraciones de iones y los componentes de la azotea verde actúan como una especie de lavabo que reduce los contaminantes en la escorrentía (Vijayaraghavan, 2012).

**1.4.7 Beneficios estéticos**, finalmente pero no menos importante mejora el atractivo visual de un espacio urbano utilizando una azotea verde y a su vez ayuda al aumento de la biodiversidad.

## 2 MARCO TEÓRICO

### 2.1 Agua de escorrentía proveniente de una azotea verde

#### 2.1.1 Definición de agua de escorrentía

La Real Academia española la define como “*Corriente de agua que se vierte al rebasar su depósito o cauce naturales o artificiales*” (ESPAÑOLA, 2014).

También se conoce como escorrentía o escurrimiento, a la lámina de agua que circula sobre la superficie en una cuenca de drenaje bajo la acción de la gravedad, la cual es generada principalmente por la precipitación de aguas meteóricas y alimenta las corrientes superficiales, continuas o intermitentes, de una cuenca.

Este proceso de escurrimiento que inicia la precipitación, depende fuertemente de las características del terreno ya que la primera lluvia que cae, se emplea en cubrir la capacidad de retención de la parte aérea de las plantas y en saturar el suelo y cuando la capacidad de infiltración del terreno es inferior que la intensidad de la lluvia, el agua comienza a desplazarse por la superficie de la zona, creando una capa delgada de agua la cual se transporta mediante la gravedad y dependiendo de factores como la pendiente del terreno, las irregularidades del suelo y la presencia de vegetación finalmente se incorpora a la red de drenaje para constituir la escorrentía total. (S.A.S., 2004)

#### 2.1.2 Factores que afectan la calidad del agua de escorrentía

La precipitación atmosférica es uno de los mecanismos naturales más efectivos de remoción de contaminantes gaseosos y partículas presentes en la atmósfera; se puede presentar como precipitación seca o húmeda. A consecuencia de este fenómeno, tanto la composición química como el pH de la precipitación total varían dependiendo de la localización geográfica y de las fuentes de emisión propias de las distintas regiones (Tresmondi A.C.C.L., 2003).

Tras pasar el agua de lluvia en una azotea verde pierde y se enriquece de algunos compuestos dependiendo del tipo de sustrato que esta tenga y por ende cambia sus propiedades físicas y químicas (Babak Rajin, 2015).

Las aguas naturales, al estar en contacto con diferentes agentes (aire, suelo, vegetación, subsuelo, etc.), incorporan parte de los mismos por disolución o arrastre, o incluso, en el caso de ciertos gases, por intercambio. A esto es preciso unir la existencia de un gran número de seres vivos que interrelacionan con el medio y desprenden distintas sustancias. Esto hace que las aguas de lluvia puedan presentar un elevado número de sustancias en su composición química natural, dependiendo de diversos factores tales como las características de los terrenos atravesados, las concentraciones de gases disueltos, etc.



# FACULTAD DE QUÍMICA

El agua de lluvia presenta los cationes:

Sodio ( $\text{Na}^+$ ), Potasio ( $\text{K}^+$ ), Amonio ( $\text{NH}_4^+$ ), Calcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), Magnesio ( $\text{Mg}^{2+}$ )

Los aniones:

Bicarbonato ( $\text{HCO}_3^-$ ), Cloruro ( $\text{Cl}^-$ ), Bromuro ( $\text{Br}^-$ ), Yoduro ( $\text{I}^-$ ), Sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), Nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), Fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ )

Otros presentes son:

Dióxido de Carbono ( $\text{CO}_2$ ), Oxígeno ( $\text{O}_2$ ), Ozono ( $\text{O}_3$ ), Nitrógeno (N), Argón (Ar), etc.

## 2.2 Impacto de los cationes $\text{NH}_4^+$ , $\text{Na}^+$ y $\text{K}^+$ , en la calidad de agua de lluvia

La composición química natural de las aguas puede verse alterada al pasar el agua de lluvia por una azotea verde. La consecuencia es la incorporación de sustancias de diferente naturaleza a través del paso por el sustrato empleado en la azotea verde.

Estas incorporaciones pueden ocasionar la degradación de la calidad del agua provocando diferentes efectos negativos como la modificación de los ecosistemas, la destrucción de los recursos hidráulicos, riesgos para la salud, incremento del coste del tratamiento del agua para su uso, daño en instalaciones (incrustaciones, corrosiones, etc.), destrucción de zonas de recreo.

Las aguas contaminadas presentan compuestos diversos en función de su procedencia tal es el caso de la modificación de cationes como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ , que si se encuentran en cantidades por encima de límites permisibles resultan un problema en la composición química natural del agua.

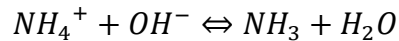
La composición específica de un agua determinada influye en propiedades físicas tales como densidad, tensión de vapor, viscosidad, conductividad, etc.

### 2.2.1 Amonio ( $\text{NH}_4^+$ )

Las emisiones de sustancias alcalinas como amoníaco, entre otras afectan significativamente la acidez de las precipitaciones, ya que neutralizan una porción de las especies ácidas presentes en la lluvia.

## FACULTAD DE QUÍMICA

Es etapa final de la reducción de sustancias orgánicas e inorgánicas ricas en nitrógeno. En aguas oxigenadas, el amonio se oxida a  $\text{NO}_2^-$  por acción de bacterias, partiendo bien de amoníaco neutro o bien de sales de amonio. Dado que existe un equilibrio ácido-base tal como el siguiente:



De constante de acidez  $K_a=5,71 \cdot 10^{-10}$ , se deduce que el valor del pH del agua determinará las diferentes concentraciones de amoníaco e ion amonio presentes en cada situación, y por lo tanto la actividad de cada tipo bacteriano concreto. De cualquier forma, el producto final es el ion  $\text{NO}_2^-$  que a su vez puede ser metabolizado para formar proteínas y aminoácidos. A la muerte del organismo vivo, otro tipo de bacterias se ocupan de transformar las proteínas en amonio según un proceso reductivo.

El agua de lluvia puede presentar algunas trazas de amonio. Por su parte, las aguas superficiales bien aireadas, generalmente contienen poco  $\text{NH}_4^+$  (no más de 0.100 mg/L). Por contra, las aguas contaminadas por vertidos residuales domésticos exhiben concentraciones mucho más elevadas (hasta 50 mg/L). En lagos y embalses, las concentraciones de amonio siguen una secuencia regida por la de estratificación y mezcla térmicas de la masa de agua. Las aguas subterráneas siempre suelen contener amonio, cuya concentración es mayor para menores contenidos en oxígeno y un ambiente reductor más prometedor.

Por último, dígase que si bien el amonio no es especialmente tóxico para los organismos superiores, sí lo puede ser para los peces cuando se encuentra en forma de  $\text{NH}_3$  no iónico (Al- Khashman, 2009).

### 2.2.2 Sodio ( $\text{Na}^+$ )

El Na es un elemento abundante que se encuentra en la litosfera en forma de sales diversas (cloruros, sulfatos, silicatos y feldespatos). Dada la alta solubilidad de las sales de Na, en muchas aguas es el catión más frecuente después del Ca incluso superando las concentraciones de Mg. Si bien es especialmente importante su contenido en aguas marinas (unos 10 g/L) en las aguas continentales es más modesta: entre 1 y 300 mg/L dependiendo de la composición del terreno sobre el que discorra el cauce hídrico. Por otro lado y en general, las aguas subterráneas y las costeras con fenómenos de intrusión marina poseen cantidades de sodio superiores. En este aspecto, ha de comentarse que se suele comprobar una correlación entre niveles altos de Na en aguas naturales y niveles así mismo elevados de fluoruro.

## FACULTAD DE QUÍMICA

En aguas de bebida, el Na influye sobre su sabor estando el umbral de percepción asociado a la temperatura de consumo y anión presente. Como ejemplos, son aguas sápidas las que contienen más de 20 mg/L de carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) o más de 420 mg/L de bicarbonato de sodio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Fisiológicamente, es conocida la relación entre el Na y trastornos cardiovasculares, hipertensión, enfermedades renales, cirrosis hepática, toxemias de embarazo (Beiderwieden, 2005).

### 2.2.3 Potasio ( $\text{K}^+$ )

Se trata de uno de los cationes mayoritarios en aguas naturales, en consonancia con su amplia difusión en la naturaleza bajo forma de cloruro, sulfato, fluoruro y fosfatos, así como en arcillas y micas (en forma de K interlaminar). Pese a las oscilaciones en su concentración, en general, las aguas no suelen presentar contenidos superiores a unos 15 mg/L en este elemento. Es interesante señalar que el contenido relativo de K a lo largo de un río suele disminuir a la vez que el de Na se incrementó a consecuencia de la tendencia del potasio a sustituir al sodio contenido en arcillas.

Debe indicarse así mismo, la existencia de un isótopo radiactivo natural del potasio, el  $^{40}\text{K}$  que contribuye a la radiactividad de fondo detectada en la corteza terrestre.

Finalmente, el K es un elemento importante en la fisiología humana (sistema nervioso y muscular), y corrosivo cuando se usan aguas que lo contengan en calderas e intercambiadores de calor (Figueroa, 2004).

## 2.3 Normatividad

*NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION*

Establece en su apartado 4.3 "Límites permisibles de características químicas", para el Nitrógeno Amoniacal (como N) 0.50 mg/L, para el Sodio (Na) 200.00 mg/L y para el caso del Potasio (K), no hace ninguna mención.

Estos límites permisibles de metales se refieren a su concentración total en el agua, la cual incluye los suspendidos y los disueltos.

## 2.4 Cromatografía

La cromatografía es actualmente el principal método utilizado para la separación de mezclas de especies químicas estrechamente relacionadas entre si. Se puede emplear para identificación cualitativa y determinación cuantitativa de las especies separadas.

**Análisis cualitativo:** el parámetro que puede usarse con fines cualitativos en cromatografía es el tiempo de retención. Este es característico de cada componente en cada sistema cromatográfico. Únicamente con el tiempo de retención resulta difícil asegurar la presencia de un componente en una mezcla, aunque si se puede afirmar la ausencia. La identificación requiere siempre el uso de patrones en las mismas condiciones cromatográficas.

**Análisis cuantitativo:** se basa en la comparación del área o altura de pico del componente de interés con la de estándares de esta sustancia de concentración conocida, admitiendo que existe una relación lineal entre el área o altura de pico y la concentración en un determinado intervalo de concentraciones. En los análisis basados en altura de pico se requiere que la anchura de los picos no sufra modificación durante el tiempo necesario para obtener los cromatogramas de la muestra y los estándares para obtener resultados exactos. Por ello suele usarse mucho más el análisis basado en área de pico, parámetro independiente de los efectos de ensanchamiento.

El método más sencillo de la calibración consiste en el uso de patrones externos. Se obtienen los cromatogramas de disoluciones patrón de distinta concentración y se representa el área de pico en función de la concentración para construir la curva de calibrado (D.A. Skoog, 1995).

### 2.4.1 Cromatografía líquida de alta resolución (HPLC)

Entre las técnicas cromatográficas cuya fase móvil es un líquido la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) es la más utilizada. Esta técnica deriva de una evolución de la cromatografía preparativa en columna, en la que la cromatografía se realizaba en columnas de vidrio con diámetros de 1 a 5 cm y longitudes de 50 a 500 cm. Para que el flujo de fase móvil fuese razonablemente rápido las partículas de fase estacionaria debían ser de gran diámetro (150-200  $\mu\text{m}$ ), lo que se traducía en una separación poco eficaz y, a pesar de todo, lenta. Para aumentar la eficacia de la separación y así incrementar la resolución era necesario emplear fases estacionarias

## FACULTAD DE QUÍMICA

con tamaño de partícula mucho menor (entre 2 y 5  $\mu\text{m}$ ), ya que la difusión de los solutos entre las fases móvil y estacionaria se hace más rápida. Pero ello implica la necesidad de impulsar la fase móvil con un sistema de alta presión, nace así la cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) (Hamilton & Sewell, 1977).

### 2.4.2 Instrumentación general del cromatógrafo

Un cromatógrafo de líquidos consta de una serie de elementos indispensables, normalmente constituyendo módulos con funciones bien definidas. La circulación de fase móvil entre los distintos módulos se hace a través de conductos tubulares. Deben emplearse siempre diámetros de tubo muy pequeños a fin de reducir el efecto del ensanchamiento de banda extracolumnar.

Los elementos indispensables en cualquier cromatógrafo de HPLC son: sistema de suministro de fase móvil (con depósito de disolventes y bomba de alta presión), sistema de inyección y detector continuo. Existen además otros elementos adicionales que pueden mejorar algunos aspectos de la separación o la detección (*Figura 3*).

#### a) Sistema de suministro de fase móvil

Todos los equipos de HPLC incluyen un sistema de bombeo de fase móvil de alta presión para forzar el paso de la fase móvil a través de la columna, cuyo relleno muy compacto, es responsable de una importante sobrepresión. Los requisitos del sistema de bombeo en HPLC son muy rigurosos ya que en algunos detectores las fluctuaciones en el flujo de fase móvil dan lugar a fluctuaciones de la señal, produciendo un ruido de fondo que impide la observación de señales débiles. En HPLC es deseable que el control y la reproducibilidad del caudal de fase móvil sean mejores que el 0.5%. Existen diferentes tipos de bombas de alta presión con distintas características, ventajas e inconvenientes. Las más frecuentes son bombas de pistón.

En HPLC, para una fase estacionaria concreta, la naturaleza de la fase móvil es el factor clave en la separación. Puede trabajarse en dos modalidades:

**Isocrática:** la composición de la fase móvil permanece constante durante la separación

**En gradiente:** la composición se va modificando durante la separación. Para trabajar en esta modalidad el cromatógrafo debe disponer de un sistema de programación de gradiente, que permita la mezcla reproducible de disolventes en distintas proporciones durante la separación cromatográfica.

## FACULTAD DE QUÍMICA

Un requisito técnico importante es que los disolventes empleados deben carecer de gases disueltos, ya que estos pueden provocar serios problemas por formación de burbujas. Es frecuente por ello la desgasificación de los disolventes.

### **b) Sistema de inyección de muestra**

La inyección de un volumen preciso de muestra debe hacerse a la entrada de la columna en un corto período de tiempo para perturbar lo menos posible el régimen de circulación de fase móvil establecido en la columna y el detector. Además, los volúmenes empleados son pequeños, unos pocos microlitros, lo que se traduce en muchos casos en que el factor limitante de la reproducibilidad del método es la reproducibilidad con que puede introducirse la muestra en la columna. El sistema más utilizado son válvulas rotatorias de alta presión de varias vías manuales o automatizadas. Estas válvulas poseen dos posiciones. En la posición de llenado la bomba y la columna están comunicadas y la muestra se introduce a presión atmosférica con ayuda de una jeringa en un pequeño depósito de forma tubular (bucle). El bucle puede escogerse de diferente volumen (5-500  $\mu\text{L}$ ). En la posición de inyección gracias a la rotación de la válvula la muestra es arrastrada por el flujo de la fase móvil e introducida en la columna.

### **c) Columna cromatográfica**

Las columnas de HPLC son tubos rectos de acero que miden entre 3 y 30 cm de longitud. Su diámetro entre 2 y 5 mm. La fase estacionaria se mantiene entre dos discos porosos situados en los extremos de la columna. En HPLC se emplean dos tipos de relleno para las columnas:

**Relleno pelicular:** se utilizan bolitas de vidrio o polímero no porosas esféricas de diámetro entre 30-40  $\mu\text{m}$ . Sobre su superficie se deposita una capa delgada de partículas muy pequeñas (2-5  $\mu\text{m}$ ) gel de sílice, alúmina o un cambiador iónico que actúan como fase estacionaria. Si la fase estacionaria es líquida se coloca una fina película de líquido sobre las esferas no porosas.

**Partículas porosas:** se trata de micropartículas porosas con tamaños entre 3-10  $\mu\text{m}$  de sílice, alúmina o cambiadores iónicos, que actúan como fases estacionarias. También pueden recubrirse con películas orgánicas líquidas retenidas por adsorción. Son más fáciles de empacar, pero menos eficaces que las segundas.

## FACULTAD DE QUÍMICA

Además, pueden emplearse fases enlazadas, que son generalmente partículas de gel de sílice modificadas químicamente. Estas resultan mucho más estables que los líquidos retenidos físicamente.

Muchas veces para alargar la vida de la columna analítica se utilizan precolumnas con objeto de retener impurezas de la muestra que podrían perjudicar la columna cromatográfica. El relleno de la precolumna es similar al de la columna analítica, pero con mayor tamaño de partícula.

En HPLC no suele ser necesario un control estricto de la temperatura de la columna, aunque si resulta aconsejable controlarla en un intervalo de unas pocas décimas de grado para obtener resultados más reproducibles.

### d) Detector

Un detector ideal en HPLC debe ser sensible a pequeñas concentraciones de analito, dar una respuesta lineal amplia, tener poco ruido de fondo y ser estable en el tiempo que dura el cromatograma. Además, en caso de que se utilice gradiente debe ser insensible a los cambios de composición de la fase móvil. Es también importante que la celda de flujo del detector tenga un volumen mínimo para no provocar ensanchamiento de las bandas. La mayoría de los detectores empleados responden a alguna propiedad característica de los compuestos a analizar, aunque existen también detectores que responden a la variación de una propiedad de la fase móvil debido a la presencia de solutos (KATZ, 1987).

Algunos de los detectores más usados son:

**Detectores espectrofotométricos.** Miden la absorbancia a una o varias longitudes de onda en el ultravioleta o en el visible.

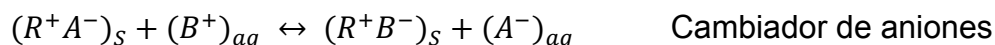
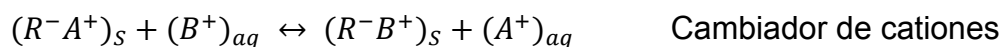
**Detectores de fluorescencia:** miden la emisión fluorescente por parte de los analitos.

**Detectores electroquímicos:** se basan en métodos electroanalíticos como la amperometría, coulombimetría, voltamperometría.

**Detectores refractométricos:** se basan los cambios del índice de refracción de la fase móvil por la presencia de un soluto.

## 2.4.3 Cromatografía iónica

En cromatografía iónica se emplean cambiadores de iones como fases estacionarias. Los cambiadores de iones son redes tridimensionales de macromoléculas con ciertas cargas electrostáticas fijas por unidad estructural. Pueden tomar iones de una disolución electrolítica y ceder otros de la misma carga en cantidad equivalente. Por lo tanto, los procesos de intercambio iónico se basan en los equilibrios de intercambio entre los iones de una disolución y los iones del mismo signo que se encuentran retenidos sobre la superficie de un sólido insoluble de elevada masa molecular (cambiador de iones):



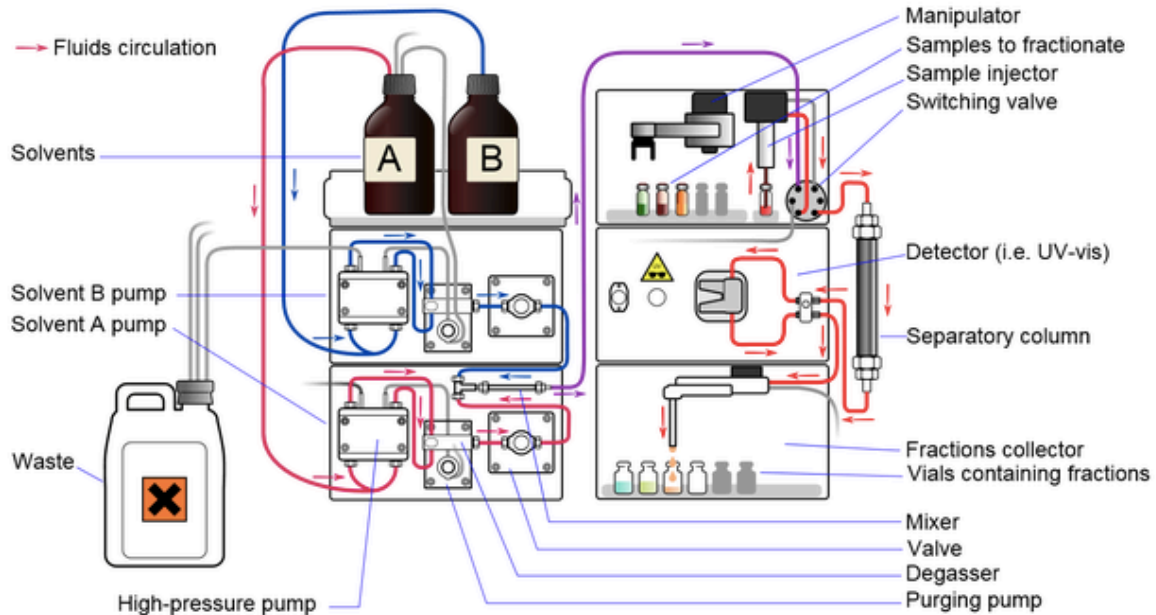
La fase móvil en cromatografía de cambio iónico suele ser una disolución acuosa (con cantidades moderadas de metanol u otro disolvente orgánico miscible con agua) que contiene especies iónicas en forma, generalmente, de disolución reguladora del pH (variable clave en la elución). Los iones de la fase móvil compiten con los analitos por los sitios activos de la fase estacionaria. Por ello, la fuerza eluyente y la selectividad de la fase móvil dependen del tipo y concentración de iones añadidos.

La cromatografía iónica tardó en desarrollarse debido a la falta de un buen sistema de detección. La elección evidente es un detector conductimétrico. El problema surge debido a la elevada concentración iónica de necesaria para eluir a la mayoría de los iones en un tiempo razonable. Ello hace que la conductividad de la propia fase móvil sea muy elevada haciendo muy difícil la detección de pequeñas concentraciones de analito. Este problema se resolvió mediante un sistema supresor de conductividad colocado a la salida de la columna cromatográfica. Los primeros sistemas supresores utilizados fueron columnas de intercambio iónico que convierten los iones del disolvente en especies moleculares poco ionizadas y por lo tanto poco conductoras. El inconveniente de este sistema es la necesidad de regenerar periódicamente la columna supresora.

La cromatografía iónica tiene importantes aplicaciones en análisis de aguas. La determinación de cationes funciona bien para alcalinos. Para otros cationes la diferencia en los coeficientes de selectividad no es suficiente para permitir la separación directa y son necesarios otros métodos como la formación de especies que si presenten más diferencia. En cambio, para la determinación de aniones en aguas



resulta uno de los mejores métodos posibles. Con cromatografía iónica pueden determinarse los iones más habituales de forma mucho más rápida que empleando métodos individuales de análisis para cada uno (JÖNSSON, 1987).



**Figura 3.** Esquema de componentes de un cromatógrafo (CASTAÑOS, 2015)

## 2.5 Curva de Calibración

Es una representación gráfica de una propiedad cuantitativa en función de otra, generalmente la concentración del analito.

La calibración tiene como objetivo elegir unos parámetros que permitan obtener una linealidad en la curva, respecto a las 2 propiedades en estudio del analito, con el fin de obtener resultados que sean directamente proporcionales a la concentración de dicho compuesto en una muestra, generalmente en un intervalo de tiempo determinado. Con el fin de realizar esta curva de calibración deben estar definidas las 2 propiedades a comparar, y a partir de ahí, se determina el método y los equipos adecuados para obtener los datos que definan una propiedad en función de otra (Skoog A. D, 2001).

Para construir la curva de calibración se utilizan disoluciones que contienen concentraciones conocidas de analito, llamadas disoluciones patrón o estándar. Los estándares o disoluciones patrón para construir la recta de calibrado deben ser preparadas en forma independiente, a partir de una o varias soluciones madre, el número de puntos a escoger dependerá del uso que se dé a la recta de calibrado.

# FACULTAD DE QUÍMICA

Si el método está en una etapa de desarrollo, el número de puntos mínimo será de cinco o seis para que la variabilidad sea mínima y el intervalo lineal sea suficiente. Hay que considerar que un aumento en el número de puntos experimentales implicara mayor fiabilidad en la recta de calibrado. La verificación del comportamiento de un analito mediante una curva de calibración requiere un mínimo de cinco puntos para un intervalo de confianza del 95 % y de ocho puntos para uno del 99 % (IUPAC Pure & Appl. Chem, 1998).

Es muy importante efectuar la medida del blanco el cual está establecido por la IUPAC, se les llama así a las disoluciones que contienen todos los reactivos y disolventes usados en el análisis, pero sin el analito. Los blancos miden la respuesta del procedimiento analítico a las impurezas o especies interferentes que existan en los reactivos o, simplemente, a las especiales características del instrumento de medida (C., 2001) .

Independientemente de la técnica instrumental responsable de la señal analítica los parámetros que se determinan a partir de las curvas de calibración obtenidas con cualquiera de ellas son:

- Linealidad
- Intervalo de trabajo
- Límite de detección
- Límite de cuantificación
- Repetibilidad
- Recobro

## **2.6.3 Parámetros para la evaluación del método**

### **2.6.6 Intervalo de trabajo**

INTERVALO DE TRABAJO: En análisis cuantitativo, el intervalo de trabajo es obtenido a través de la medición de muestras con diferente concentración del analito, y seleccionando el intervalo de concentración que proporciona un nivel de incertidumbre aceptable.

NOTA 1: Dentro del intervalo de trabajo puede existir un intervalo de respuesta lineal. Dentro de este intervalo lineal de respuesta habrá una relación lineal con la concentración del analito.

NOTA 2: El intervalo de trabajo es generalmente más amplio que el intervalo lineal y puede establecerse durante la evaluación del intervalo de trabajo.

# FACULTAD DE QUÍMICA

NOTA 3: El intervalo de trabajo se refiere al intervalo de valores de concentración en las disoluciones que se miden realmente y no a la concentración en la muestra original. (CENAM, 2004).

## 2.6.2 Linealidad

Define la habilidad del método para obtener resultados proporcionales a la concentración del analito en la prueba. Se infiere que el intervalo lineal es el intervalo de concentraciones del analito sobre las cuales el método proporciona resultados de pruebas proporcionales a la concentración del analito (CENAM, 2004).

## 2.6.3 Límite de Detección

Es la menor concentración del analito en una muestra que puede detectarse, pero no necesariamente cuantificarse bajo las condiciones establecidas de la prueba (CENAM, 2004).

## 2.6.4 Límite de Cuantificación

Es la concentración más baja del analito que puede determinarse con un nivel de incertidumbre aceptable. Debe establecerse empleando materiales de referencia o muestras apropiadas. Este límite, generalmente es el punto más bajo de la curva de calibración (excluyendo el blanco). No debe ser determinado extrapolando la curva de calibración. Algunas convenciones toman el límite de cuantificación como 5, 6 o 10 veces la desviación estándar de la medición del blanco:

$$x_L = x_{bl} + k s_{bl}$$

Donde  $x_{bl}$  es la media de las mediciones del blanco y  $s_{bl}$  la desviación estándar de las mediciones del blanco, y  $k$  es un factor numérico elegido de acuerdo al nivel de confianza deseado, siendo  $k = 5, 6$  ó  $10$  (CENAM, 2004).

## 2.6.5 Repetibilidad

Proximidad de la concordancia entre los resultados de las mediciones del mismo mensurando, con las mediciones realizadas haciendo variar las condiciones de medición. Medición que se realiza por al menos 3 días (CENAM, 2004).

### **2.6.6 Recobro**

Proporción de la cantidad de analito, presente en la porción de la muestra o adicionado a esta, que es cuantificada por el método de ensayo. Normalmente se utiliza para evaluar la recuperación en porcentaje (% de recuperación) del analito presente o agregado a una muestra de control de calidad, evalúa la eficiencia de extracción, proceso de preparación o interferencias que pueden existir al aplicar el método de ensayo (CENAM, 2004).

# FACULTAD DE QUÍMICA

## 3 METODOLOGÍA

El siguiente apartado explica la metodología analítica utilizada, el manejo de los equipos y el control de los parámetros requeridos.

El material utilizado debe ser material estándar de referencia o certificado del cual se conozca la incertidumbre o se pueda calcular, éste y el resto de material que entra en contacto con los estándares se lava con agua desionizada, o en algunos casos previamente con etanol, y antes de utilizarlo se deja secar.

Esta agua también se utiliza para hacer las disoluciones, reactivos o estándares. De forma periódica se hacen las curvas de calibración con estándares de los analitos diluidos de disoluciones patrones de calidad analítica (generalmente de 1000 mg/L o 100 mg/L).

Además, toda fase móvil que entra en el cromatógrafo se suele filtrar a vacío y sonicar, especialmente si se utiliza para técnicas cromatográficas como la presentada en este trabajo, de modo que no haya interferencias por burbujas de aire y evitar la obstrucción de filtros y columnas o en las diferentes partes del equipo.

### 3.1 Técnica analítica para la determinación de cationes

La técnica utilizada para la implementación del método es cromatografía iónica que presentaba las siguientes condiciones para su realización (*Tabla 2*) además de las características de los estándares utilizados (*Tabla 3*):

**Tabla 2.** Condiciones cromatográficas para la determinación de cationes

Parámetros	Característica
Columna	Cationes monovalentes PRP-X200, 150x4.1 mm
Fase Móvil	Agua-Metanol (70/30), 4mM ácido nítrico
Flujo	1.5 mL/min
Elusión	Isocrática
Detector	Conductividad
Inyección	20 µL

Las especificaciones de la manera en la que se realizó la fase móvil y los cálculos utilizados para la misma dentro de esta técnica se encuentran en el Anexo No.1

**Tabla 3.** Estándares empleados para la determinación de cationes

## FACULTAD DE QUÍMICA

Nombre	No. de Parte	Marca	Concentración (mg/mL en H <sub>2</sub> O)
Sodio (Na <sup>+</sup> )	IC-NA	High-Purity Standards	100
Potasio (K <sup>+</sup> )	IC-K	High-Purity Standards	100
Amonio (NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> )	IC-NH	High-Purity Standards	100

### 3.2 Procedimiento para la evaluación del método

A continuación, se describe a detalle cómo se realizó la experimentación de cada parámetro de desempeño a evaluar. En todos ellos se debe tener en cuenta el siguiente procedimiento que se llevó a cabo para la preparación de la solución madre con los 3 cationes a analizar y se agregaba uno más que era el Ca<sup>2+</sup> (*Fig. 4*), el cual no se muestra en los análisis debido a que no es un catión monovalente pero como también forma parte de los cationes presentes en las escorrentías de azoteas verdes y comunes se adicionó a la solución madre, de igual forma con base a la tesis de Gabriela Cano (VÁZQUEZ, 2018), la concentración en la que se encuentra este catión no es detectable en este intervalo de trabajo sin embargo se agrega en esta solución madre porque no deja de formar parte del análisis de estas aguas. La preparación de la solución de estándares se realizó en un volumen de 50 mL para la solución madre (*Figura 5*) a una concentración de 20 ppm de la que se tomaron las alícuotas respectivas para hacer diluciones de las concentraciones adecuadas mostradas en la *Tabla 4*.

# FACULTAD DE QUÍMICA

Tabla 4. Preparación de la solución madre

Solución Madre	Na <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
Conc. Inicial (ppm)	100	100	100	100
Conc. Alícuota (ppm)	20	20	20	20
Vol.1 frasco (mL)	50	50	50	50
Vol.2 Alícuota (mL)	10	10	10	10



Figura 4. Estándares de cationes utilizados para la solución madre



*Figura 5. Ejemplo de preparación de solución madre*

### **3.3 Intervalo de trabajo y linealidad**

Para esta parte del trabajo se procedió a realizar una curva de calibración por cada catión destinado a ser analizado con la solución madre descrita en la Tabla 5. La designación para el intervalo de trabajo se propuso con base a las concentraciones de los cationes que se encuentran registradas en los muestreos de la tesis de Gabriela Cano Vázquez en el 2018 (VÁZQUEZ, 2018). Cada nivel se inyectó por triplicado de cada uno de los 3 cationes para obtener los valores de área y concentración del cromatograma.



## FACULTAD DE QUÍMICA

<b>Tabla 5. Descripción de los niveles seleccionados para todos los cationes <math>\text{Na}^+</math>, <math>\text{NH}_4^+</math>, <math>\text{K}^+</math></b>	
<b>Nivel</b>	<b>Concentración (ppm)</b>
1	0.11
2	0.21
3	0.41
4	0.61
5	0.81
6	1

Para poder determinar los valores estadísticos de esta parte se utilizó el método de mínimos cuadrados para encontrar la ecuación de la recta que describe las curvas de cada catión, así como el coeficiente de correlación, el cual indica la linealidad del método.

# FACULTAD DE QUÍMICA

A continuación, se muestran los criterios de aceptación para la linealidad e intervalo de trabajo los cuales son:

- Obtener el valor del coeficiente de correlación ( $r$ ) mayor o igual a 0.97, ya que es un análisis ambiental.
- Error aleatorio de la respuesta del instrumento no mayor al 5%
- Nula existencia mostrada en la Gráfica de Residuales

## 3.4 Límite de Detección y de Cuantificación

Se tomaron 3 blancos de agua desionizada independientes por cada uno de los 3 cationes y se inyectaron por sextuplicado obteniendo las lecturas del área, con lo cual a partir de los datos registrados en el cromatograma se pueden calcular los límites de detección y cuantificación.

El límite de detección se expresa como la concentración del analito calculado a partir de la siguiente fórmula:

$$L.D. = \frac{b + 3 * S_b}{m} \quad \text{Ecuación 1}$$

El límite de cuantificación se expresa como la concentración del analito que responde a la siguiente fórmula:

$$L.D. = \frac{b + 10 * S_b}{m} \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde  $b$  es la media de las lecturas de área de los blancos,  $m$  es el valor de la pendiente obtenido de cada regresión lineal de las curvas de calibración,  $S_b$  es la desviación estándar de las areas del blanco.

El número 3 y 10 son elegidos de acuerdo al nivel de confianza deseado, el cual es de 10% y 3% la desviación estándar relativa del blanco.

## 3.5 Repetibilidad

Se escogieron dos niveles diferentes de concentración dentro del intervalo de trabajo de la curva de calibración, inyectando cada nivel por triplicado, por el mismo analista en tres días diferentes para cada uno de los tres cationes. Se cálculo el porcentaje de recuperación de los resultados para cada uno de los dos niveles elegidos utilizando la ecuación:

$$\%Recuperación = \frac{C_{cal} \times 100\%}{C_{esp}} \quad \text{Ecuación 3}$$

## FACULTAD DE QUÍMICA

Se calcula la media ( $\mu$ ), desviación estándar ( $\sigma$ ), y el coeficiente de variación (%CV) de los porcentajes de recuperación para cada nivel y cada catión. Para realizar un análisis que permita determinar la existencia de repetibilidad entre el porcentaje de recuperación entre los 3 distintos días se incluye la varianza.

### 3.6 Recobro

Para los experimentos de recobro se utilizaron muestras de agua de escorrentías de azoteas verdes recolectadas de eventos de lluvia del mes de octubre 2019, de la cual se analizó la concentración en el cromatograma previamente.

El procedimiento consistió en dividir la muestra de agua en 3 partes y adicionar a cada parte una concentración distinta las cuales fueron 0.2, 0.3 y 0.4 ppm tales como se prepararon para la curva de calibración y para cada catión.

Obtenidos los resultados de uso la ecuación 4 mostrada a continuación para el cálculo de recobro:

$$\%Recobro = \frac{C_f - C_{sf}}{C_{ad}} \times 100 \quad \text{Ecuación 4}$$

$C_f$  = Concentración de disolución fortificada

$C_{sf}$  = Concentración de disolución sin fortificar

$C_{ad}$  = Concentración adicionada

Para el segundo caso un analista realizo 3 muestras de concentraciones diferentes entre ellas (A, B y C), dentro del intervalo de la curva de calibración, las cuales debían ser analizadas por un analista distinto y con los valores de concentración obtenidos en los cromatogramas verificar si dichas concentraciones eran similares a la concentración determinada por el analista que preparo las 3 muestras.

El criterio de aceptación es obtener un recobro entre el 70 y 110%, ya que se está trabajando con concentraciones de muestras tipo ambiental.

## 4 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 4.1 Intervalo de trabajo y linealidad

A continuación, se muestran los gráficos (*Fig. 6, Fig.7, Fig.8*) que contienen las tres repeticiones de las curvas de calibración para cada catión por separado que se muestra en la tabla 5, a partir de las cuales se determinó el intervalo de trabajo del método.

En las tendencias de cada gráfica se observa que la linealidad del método no se pierde en ninguno de los cationes conforme al incremento de la concentración ya que en los 3 casos de cada nivel el área cae en valores cercanos entre si exceptuando algunos puntos que más tarde se especificarán ya que dichos puntos no son representativos para indicar que la linealidad se pierda. Por lo tanto, el intervalo de trabajo para el método permanece establecido y funciona correctamente en un rango de concentración de 0.1 ppm a 1.0 ppm del cual se muestran los resultados del área para cada nivel y para cada catión en las tablas 6 para sodio, 7 para amonio y 8 para potasio. Las tres tablas por igual contienen reportados datos de media del área procedentes de las 3 repeticiones realizadas para cada curva de calibración que es la llamada área esperada, y mediante la ecuación que representa la curva de calibración se obtuvieron los datos de área calculada para cada uno de los 6 niveles y por cada catión, con esto datos se muestra la columna de residuales los cuales fueron calculados con la fórmula:

$$R = y_{i_{real}} - y_{i_{esperada}} \quad \text{Ecuación 5}$$
$$R = \text{valor esperado} - \text{valor calculado}$$

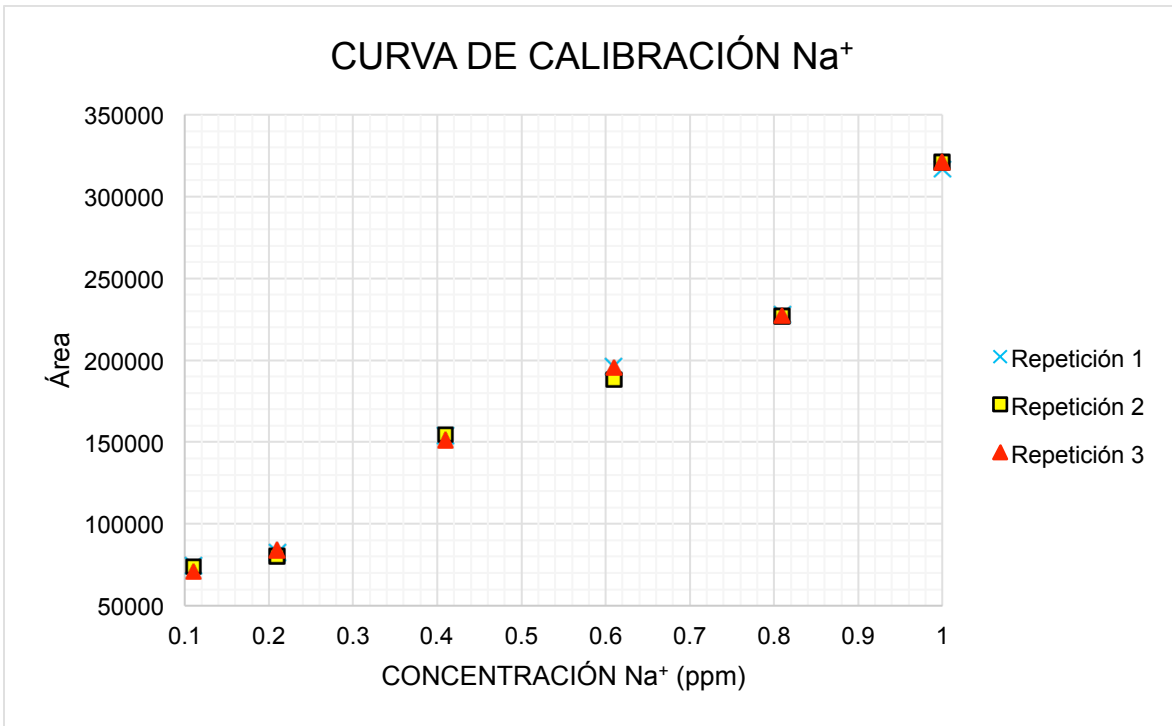


Figura 6. Gráfica de las tres repeticiones de la curva de calibración de sodio del método para determinación de cationes.

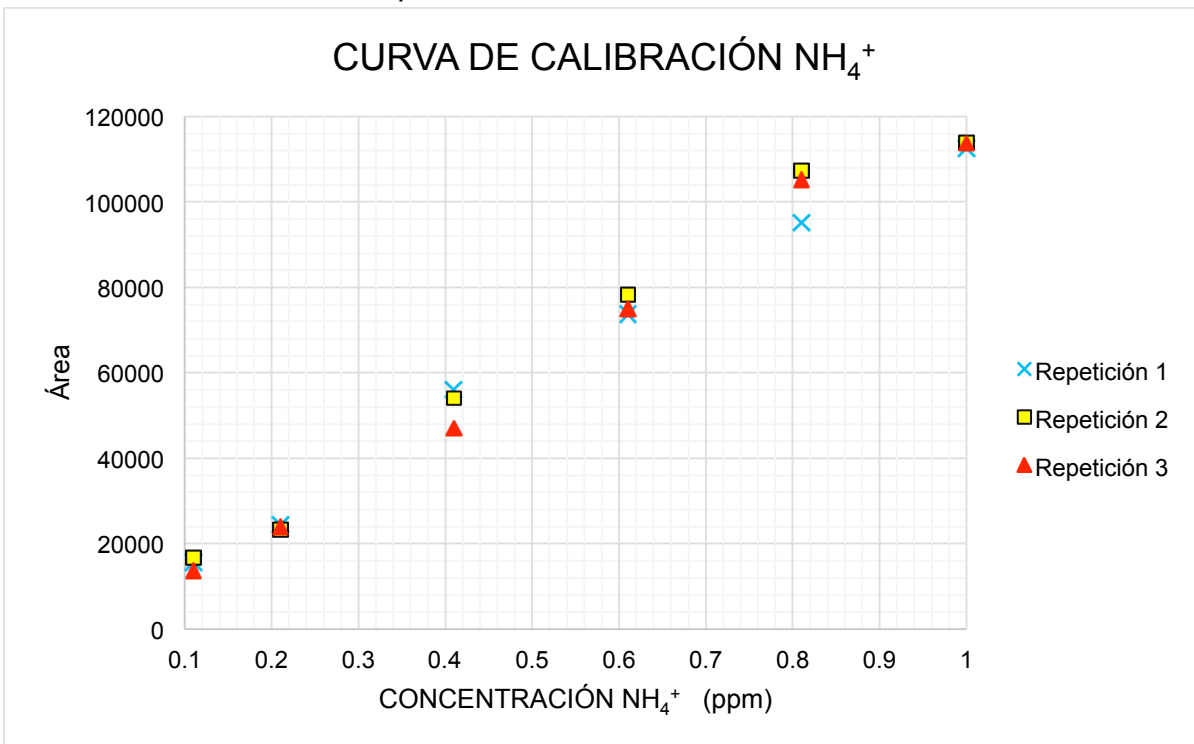


Figura 7. Gráfica de las tres repeticiones de la curva de calibración de amonio del método para determinación de cationes.

# FACULTAD DE QUÍMICA

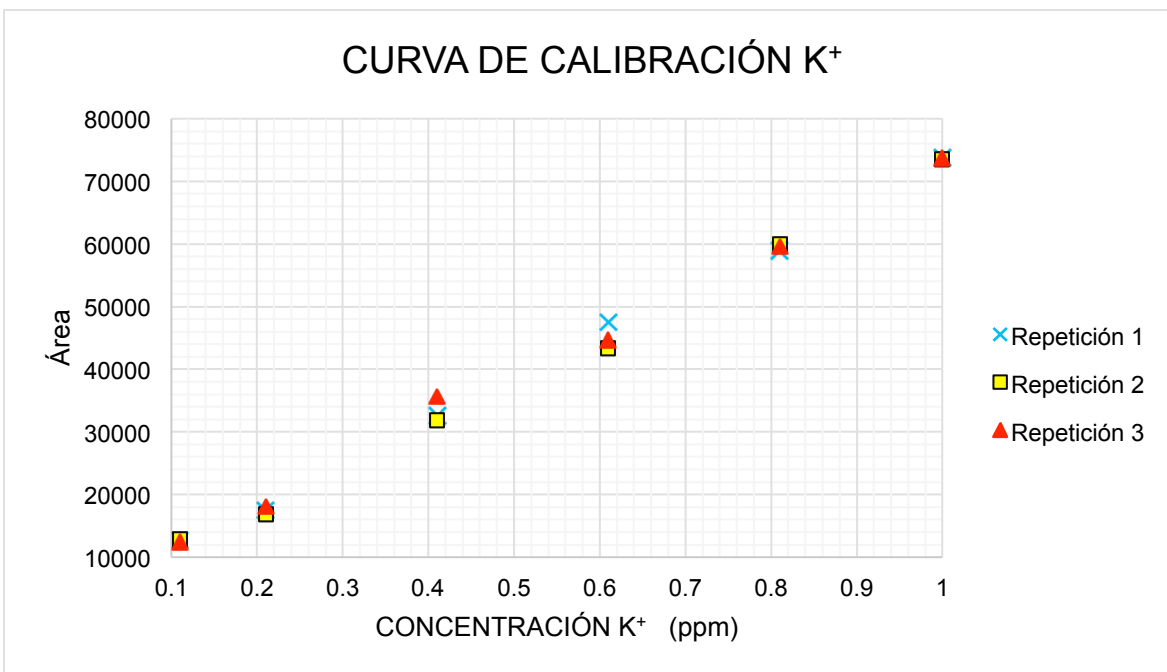


Figura 8. Gráfica de las tres repeticiones de la curva de calibración de potasio del método para determinación de cationes.

Tabla 6. Respuesta del instrumento para la linealidad del método para sodio (Na <sup>+</sup> )					
Nivel	Concentración (ppm)	Área real (y <sub>i</sub> real)	Media área real	Área esperada (y <sub>i</sub> esperada)	Residual Área (y <sub>i</sub> real - y <sub>i</sub> esperada)
1	0.11±0.02	74875	73229.66	64492.87	10382.13
		74099			9606.13
		70715			6222.13
2	0.21±0.05	82327	82086.33	91084.57	-8757.57
		80020			-11064.57
		83912			-7172.57
3	0.41±0.10	153771	153302	144267.97	9503.03
		154650			10382.03
		151485			7217.03
4	0.61±0.15	196400	193424	197451.37	-1051.37
		188253			-9198.37
		195619			-1832.37
5	0.81±0.21	227964	227340	250634.77	-22670.77
		226865			-23769.77
		227191			-23443.77
6	1±0.26	316949	319709.33	301159	15790
		321120			19961
		321059			19900

# FACULTAD DE QUÍMICA

**Tabla 7. Respuesta del instrumento para la linealidad del método para amonio ( $\text{NH}_4^+$ )**

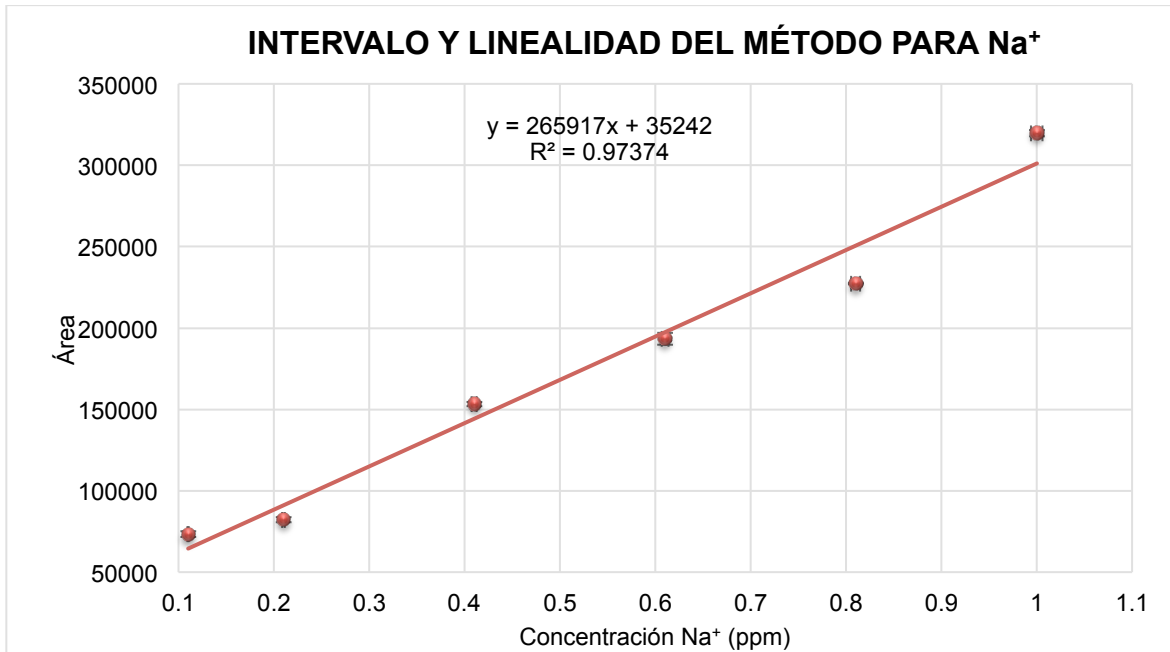
Nivel	Concentración (ppm)	Área real ( $y_i$ real)	Media área real	Área esperada ( $y_i$ esperada)	Residual Área ( $y_i$ real - $y_i$ esperada)
1	0.11±0.02	16264	15515	15505.87	758.13
		16730			1224.13
		13551			-1954.87
2	0.21±0.05	24433	23838.33	27148.57	-2715.57
		23182			-3966.57
		23900			-3248.57
3	0.41±0.10	56026	52366.33	50433.97	5592.03
		54002			3568.03
		47071			-3362.97
4	0.61±0.15	73713	75643	73719.37	-6.37
		78202			4482.63
		75014			1294.63
5	0.81±0.21	95075	102528.67	97004.77	-1929.77
		107392			10387.23
		105119			8114.23
6	1±0.26	112716	113420.33	119125.9	-6409.9
		113893			-5232.9
		113652			-5473.9

**Tabla 8. Respuesta del instrumento para la linealidad del método para potasio ( $\text{K}^+$ )**

Nivel	Concentración (ppm)	Área real ( $y_i$ real)	Media área real	Área esperada ( $y_i$ esperada)	Residual Área ( $y_i$ real - $y_i$ esperada)
1	0.11±0.02	13857	13045.33	11740.31	2116.69
		12888			1147.69
		12391			650.69
2	0.21±0.05	17442	17462.67	18631.41	-1189.41
		16846			-1785.41
		18100			-531.41
3	0.41±0.10	32613	33371.33	32413.61	199.39
		31872			-541.61
		35629			3215.39
4	0.61±0.15	47506	45159.33	46195.81	1310.19
		43306			-2889.81
		44666			-1529.81
5	0.81±0.21	52360	57304.33	59978.01	-7618.01
		59938			-40.01
		59615			-363.01
6	1±0.26	73724	73619.33	73071.1	652.9
		73470			398.9
		73664			592.9

# FACULTAD DE QUÍMICA

Posterior a la obtención del intervalo de trabajo, se procedió a realizar un gráfico obteniendo la media de las áreas medidas de cada nivel reportadas en las tablas 6, 7 y 8, para elaborar la curva de calibración promedio para cada catión las cuales se observan en las figuras 9 para sodio, 10 para amonio y 11 para potasio. En las tablas 9, 10 y 11 se resumen los datos estadísticos que describen cada curva.



*Figura 9. Curva de calibración promedio de la regresión lineal del método para cationes a 6 niveles para sodio. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo No.3), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones.*



# FACULTAD DE QUÍMICA

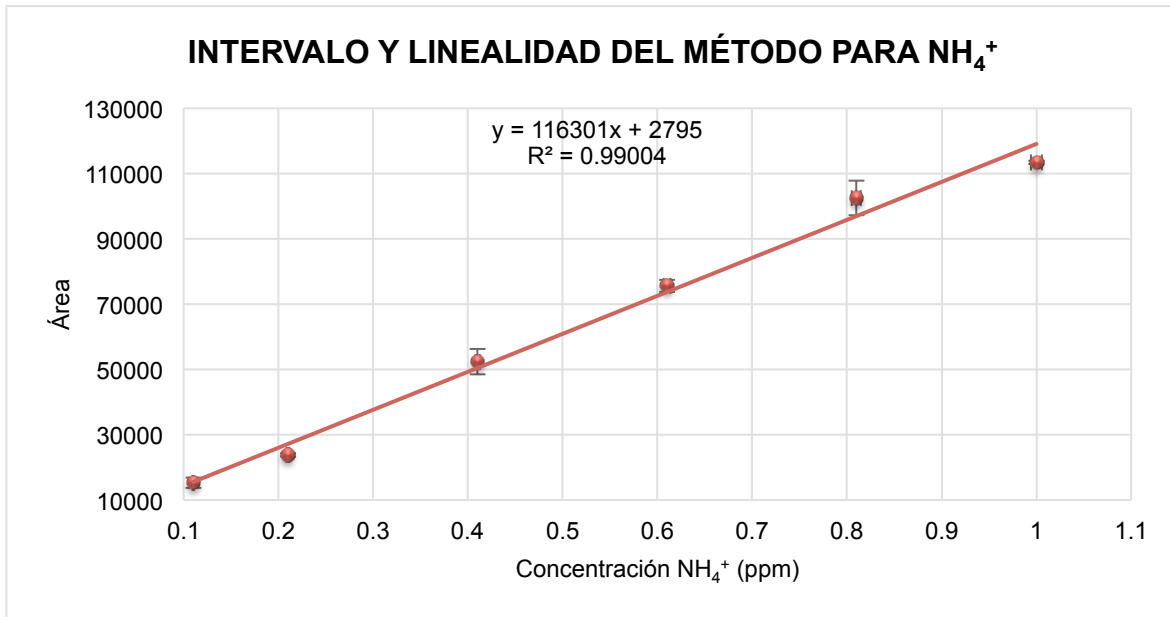


Figura 10. Curva de calibración promedio de la regresión lineal del método para cationes a 6 niveles para amonio. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo No.3), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones.

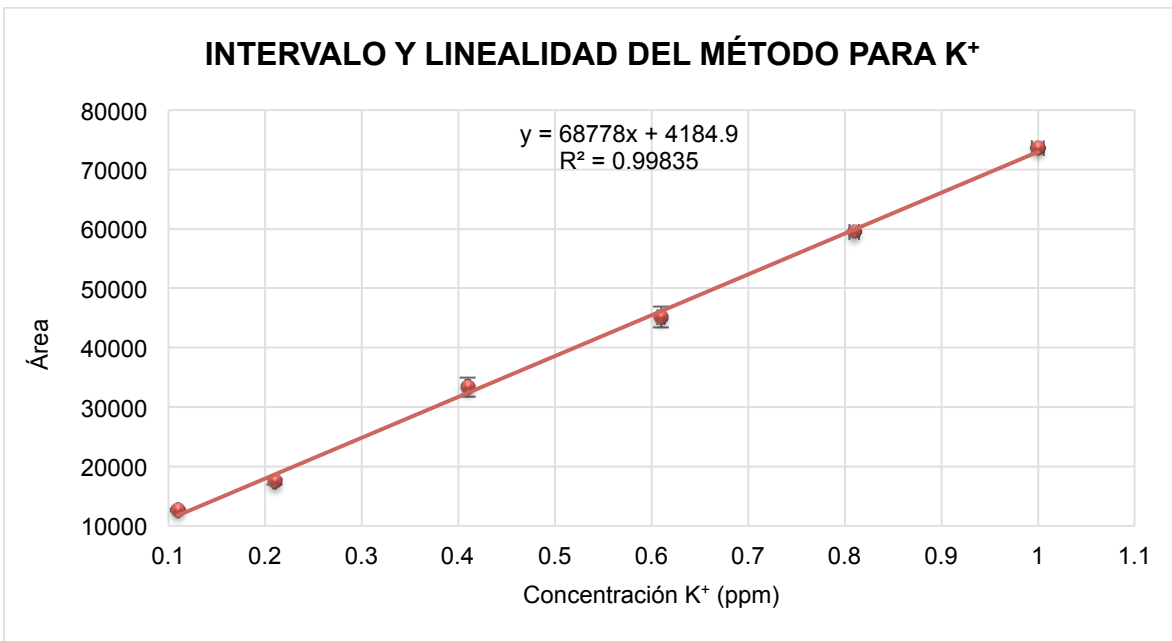


Figura 11. Curva de calibración promedio de la regresión lineal del método para cationes a 6 niveles para amonio. Las barras horizontales corresponden al valor de incertidumbre de la concentración inyectada (ver Anexo No.3), mientras que las verticales indican la desviación estándar del área obtenida para las inyecciones de las soluciones.

## FACULTAD DE QUÍMICA

Tabla 9. Estadísticos promedio de la linealidad del método $\text{Na}^+$			
Estadístico	Símbolo	Valor	Criterio de aceptación
Pendiente	m	265917	
Ordenada al origen	b	35242	
Coeficiente de correlación	r	0.9737	Mayor o igual a 0.97
Error aleatorio de la respuesta	S y/x	14792.209	Menor al 5%

Tabla 10. Estadísticos promedio de la linealidad del método $\text{NH}_4^+$			
Estadístico	Símbolo	Valor	Criterio de aceptación
Pendiente	m	116301	
Ordenada al origen	b	2795	
Coeficiente de correlación	r	0.99	Mayor o igual a 0.97
Error aleatorio de la respuesta	S y/x	4953.094	Menor al 5%

Tabla 11. Estadísticos promedio de la linealidad del método $\text{K}^+$			
Estadístico	Símbolo	Valor	Criterio de aceptación
Pendiente	m	68778	
Ordenada al origen	b	4184.9	
Coeficiente de correlación	r	0.9984	Mayor o igual a 0.97
Error aleatorio de la respuesta	S y/x	2414.667	Menor al 5%

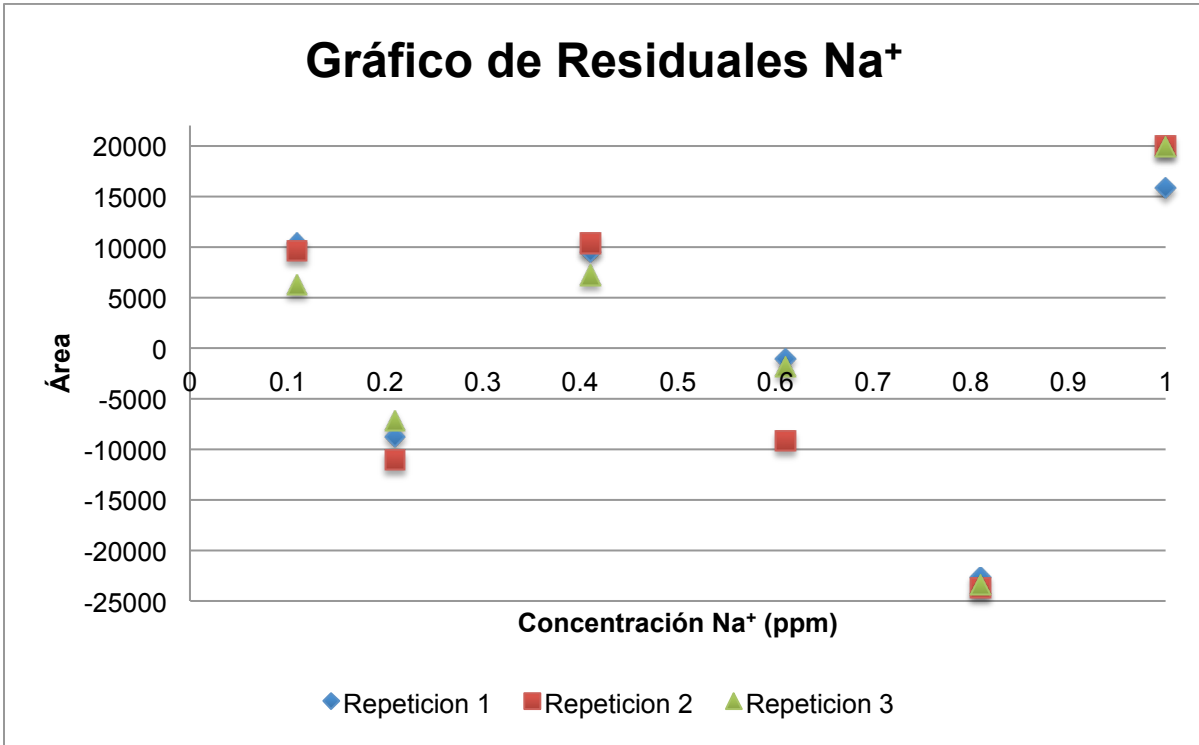
El intervalo de trabajo y linealidad para el método cationes tiene un rango de concentración de 0.1 ppm a 1.0 ppm, y las ecuaciones de las curvas de calibración para cada catión quedan expresadas de la siguiente manera:

$$\text{Área} = [\text{Na}^+] * 265917 + 35242 \quad \text{Ecuación 6}$$

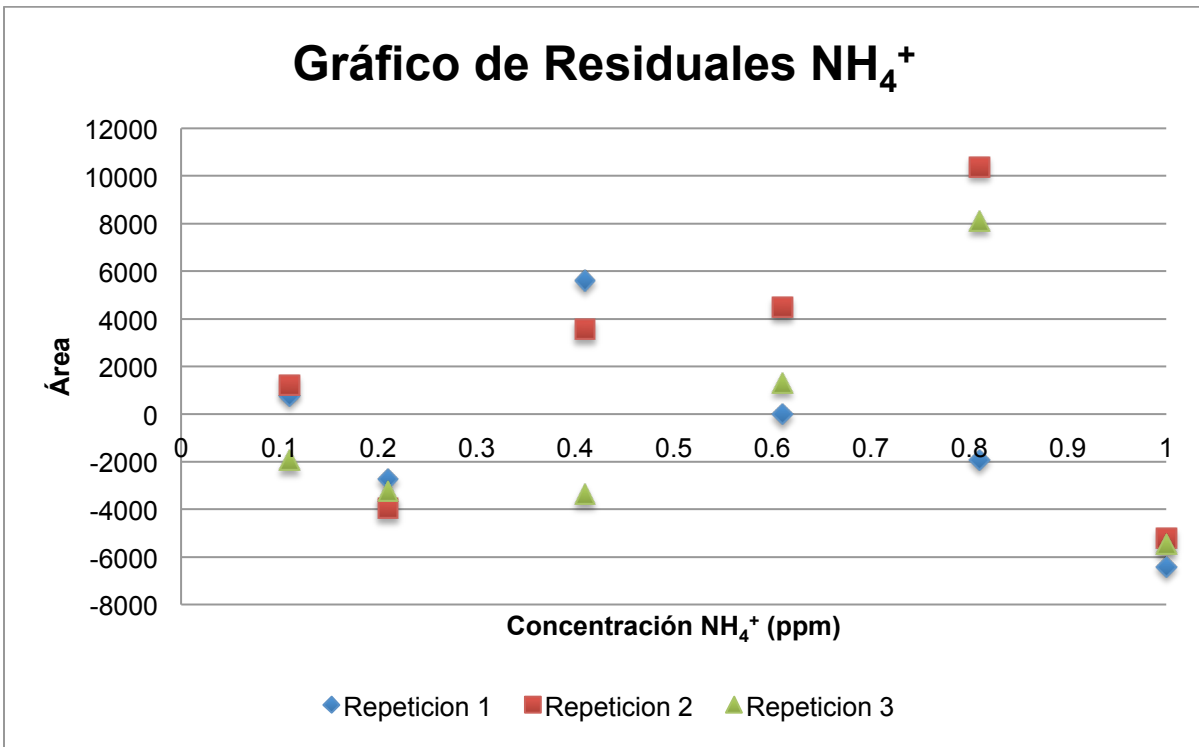
$$\text{Área} = [\text{NH}_4^+] * 116301 + 2795 \quad \text{Ecuación 7}$$

$$\text{Área} = [\text{K}^+] * 68778 + 4184.9 \quad \text{Ecuación 8}$$

Para los gráficos de residuales se tomaron los datos calculados de las tres repeticiones de la curva de calibración de la tabla 6 para sodio, 7 para amonio y 8 para potasio. Estos residuales no muestran tendencia alguna por lo cual se afirma la existencia de la linealidad del instrumento.



**Figura 12.** Gráfico de residuales para la linealidad del método para sodio.



**Figura 13.** Gráfico de residuales para la linealidad del método para amonio.

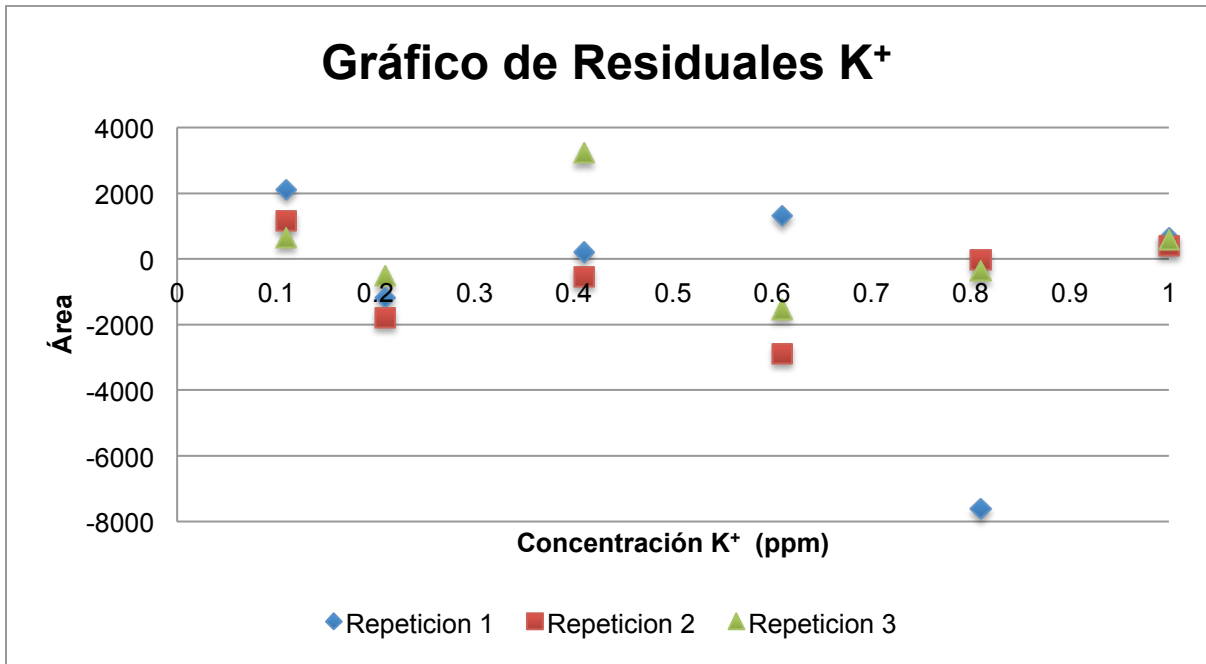


Figura 14. Gráfico de residuales para la linealidad del método para potasio.

- En la tabla 9 se muestra que el intervalo lineal para sodio tiene un coeficiente de correlación de 0.9737 cumpliendo con el criterio de aceptación.
- En la tabla 10 se muestra que el intervalo lineal para amoníaco tiene un coeficiente de correlación de 0.99 cumpliendo con el criterio de aceptación.
- En la tabla 11 se muestra que el intervalo lineal para potasio tiene un coeficiente de correlación de 0.9984 cumpliendo con el criterio de aceptación.

El error relativo respecto a la respuesta del instrumento para las curvas de los tres cationes por individual es menor al 5%.

Los gráficos de residuales (Fig. 12, 13 y 14) no muestran la presencia de tendencia alguna, con lo que se puede afirmar la nula existencia de error sistemático. Por lo tanto, se indica la existencia de linealidad del instrumento con respecto a la concentración del analito.

#### 4.2 Límite de detección y cuantificación

Para calcular los límites de detección (L.D) y límite de cuantificación (L.C) se utilizaron las ecuaciones 1 y 2 respectivamente mostradas en la metodología, con base a los resultados de la lectura de los blancos que se muestran en las tablas 12 para sodio, 13 para amonio y 14 para potasio. De igual forma para cada uno de los 3 blancos de cada catión se reportan los cálculos estadísticos de la media, la desviación estándar y límites de detección y cuantificación individualmente.

# FACULTAD DE QUÍMICA

**Tabla 12. Resultados del blanco y valores de los límites del método para Na<sup>+</sup>**

Blanco	Área	Conc. Calculada (ppm)	Media de la concentración (μ) ppm	Desviación estándar concentración (σ)	Límite de Detección (ppm)	Límite de Cuantificación (ppm)
1.1	2595	0.12277	0.12149	0.00147	0.0000005	0.0000005
1.2	2950	0.12144				
1.3	3676	0.11871				
1.4	2460	0.12328				
1.5	3080	0.12095				
1.6	2847	0.12182				
2.1	7507	0.10430	0.11164	0.00778	0.0000005	0.0000007
2.2	8469	0.10068				
2.3	6187	0.10926				
2.4	4383	0.11605				
2.5	4458	0.11577				
2.6	2334	0.12375				
3.1	8409	0.10091	0.10535	0.00258	0.0000004	0.0000005
3.2	7823	0.10311				
3.3	6668	0.10745				
3.4	6888	0.10663				
3.5	6428	0.10836				
3.6	7146	0.10566				

**Tabla 13. Resultados del blanco y valores de los límites del método para NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Blanco	Área	Conc. Calculada (ppm)	Media de la concentración (μ) ppm	Desviación estándar concentración (σ)	Límite de Detección (ppm)	Límite de Cuantificación (ppm)
1.1	719	0.01701	0.01865	0.00232	0.0000002	0.0000004
1.2	845	0.01592				
1.3	781	0.01647				
1.4	426	0.01952				
1.5	247	0.02106				
1.6	145	0.02194				
2.1	1716	0.00844	0.00800	0.00063	0.0000001	0.0000001
2.2	1760	0.00806				
2.3	1812	0.00762				
2.4	1779	0.00790				
2.5	1652	0.00899				
2.6	1888	0.00696				
3.1	642	0.01767	0.01868	0.00074	0.0000002	0.0000002
3.2	515	0.01876				
3.3	569	0.01829				
3.4	573	0.01826				
3.5	478	0.01908				
3.6	369	0.02001				

# FACULTAD DE QUÍMICA

**Tabla 14. Resultados del blanco y valores de los límites del método para K<sup>+</sup>**

Blanco	Área	Conc. Calculada (ppm)	Media de la concentración ( $\mu$ ) ppm	Desviación estándar concentración ( $\sigma$ )	Límite de Detección (ppm)	Límite de Cuantificación (ppm)
1.1	5881	0.02497	0.03714	0.00634	0.0000008	0.0000015
1.2	6571	0.03499				
1.3	1529	0.03818				
1.4	1101	0.04439				
1.5	1589	0.03731				
1.6	1196	0.04301				
2.1	1516	0.03837	0.03829	0.00243	0.0000007	0.0000009
2.2	1736	0.03518				
2.3	1675	0.03606				
2.4	1538	0.03805				
2.5	1217	0.04271				
2.6	1447	0.03937				
3.1	2309	0.02686	0.02353	0.00239	0.0000004	0.0000007
3.2	2443	0.02492				
3.3	2404	0.02548				
3.4	2752	0.02043				
3.5	2604	0.02258				
3.6	2720	0.02090				

En todos los casos el L.D. tiene valores menores al primer valor de la curva de calibración y los valores de L.C. también se encuentran por debajo de este primer nivel, de igual forma el L.D no es mayor al L.C. en ningún caso.

De acuerdo a la Comisión de control analítico y aplicación de la cobertura en conjunto de sus criterios para la validación de métodos fisicoquímicos, los valores de límites de detección son aceptados ya que son menores al nivel inferior en el intervalo de trabajo. Por otro lado, el límite de cuantificación si cumple y es aceptado ya que, si permite determinar la concentración más alta de los cationes dentro de la curva de calibración, también el valor del L.C. es flexible a que se puedan realizar fortificaciones de muestras dentro del intervalo de concentración ya sea mayor o igual a este límite.

## 4.3 Repetibilidad

Para la evaluación de este parámetro como se mencionó en la metodología se escogieron dos concentraciones distintas dentro de la curva de calibración los cuales se tomaron cercanos a los valores inicial y final resultando 0.21 ppm y 0.81 ppm, cada uno de estos niveles se inyectó por triplicado en 3 días distintos cada catión 3 veces por día distinto.

## FACULTAD DE QUÍMICA

Los resultados se muestran a continuación en las tablas 15 para sodio, 16 para amonio y 17 para potasio en concentración de 0.21 ppm y en las tablas 18 para sodio, 19 para amonio y 20 para potasio se muestran los resultados para 0.81 ppm.

De los porcentajes de recuperación obtenidos se calculó la media, la desviación estándar y el coeficiente de variación, lo cual se muestra en cada una de las tablas antes mencionadas.

**Tabla 15. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.21 ppm Na<sup>+</sup>**

Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coef. Variación (%C.V)
1	60893	0.096	0.107	90.017	90.188	0.126	0.139
	61814	0.100	0.111	90.316			
	61549	0.099	0.110	90.231			
2	75514	0.151	0.162	93.232	92.917	0.223	0.240
	72601	0.140	0.151	92.782			
	72334	0.139	0.150	92.738			
3	83560	0.182	0.193	94.215	94.374	0.151	0.160
	87355	0.196	0.207	94.578			
	84685	0.186	0.197	94.330			

**Tabla 16. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.21 ppm NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coef. Variación (%C.V)
1	29726	0.232	0.247	93.572	93.502	0.131	0.140
	29831	0.232	0.248	93.615			
	29082	0.226	0.242	93.318			
2	28826	0.224	0.240	93.214	92.986	0.213	0.229
	28417	0.220	0.237	93.043			
	27634	0.214	0.230	92.702			
3	35526	0.281	0.295	95.459	95.401	0.426	0.447
	37192	0.296	0.308	95.892			
	33435	0.263	0.278	94.853			

# FACULTAD DE QUÍMICA

**Tabla 17. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.21 ppm K<sup>+</sup>**

Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coef. Variación (%C.V)
1	29887	0.374	0.374	99.948	99.947	0.003	0.003
	30153	0.378	0.378	99.943			
	29245	0.364	0.365	99.948			
2	24104	0.290	0.290	99.977	99.981	0.003	0.003
	23538	0.281	0.281	99.980			
	23278	0.278	0.278	99.984			
3	29696	0.371	0.371	99.946	99.941	0.007	0.007
	33506	0.426	0.427	99.931			
	29828	0.373	0.373	99.946			

**Tabla 18. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.81 ppm Na<sup>+</sup>**

Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coef. Variación (%C.V)
1	180762	0.547	0.560	97.658	97.664	0.007	0.008
	180802	0.547	0.561	97.659			
	182043	0.552	0.565	97.674			
2	290795	0.961	0.976	98.428	98.428	0.018	0.019
	296289	0.982	0.997	98.450			
	285017	0.939	0.955	98.405			
3	178877	0.540	0.553	97.636	97.554	0.058	0.059
	169422	0.505	0.517	97.508			
	170160	0.507	0.520	97.518			

**Tabla 19. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.81 ppm NH<sub>4</sub><sup>+</sup>**

Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coef. Variación (%C.V)
1	110760	0.928	0.909	102.110	102.092	0.018	0.017
	110306	0.924	0.905	102.097			
	109303	0.916	0.897	102.068			
2	127048	1.068	1.042	102.518	102.494	0.028	0.028
	126608	1.065	1.039	102.508			
	124177	1.044	1.019	102.454			
3	125210	1.053	1.027	102.478	102.463	0.011	0.011
	124025	1.042	1.017	102.450			
	124475	1.046	1.021	102.460			



# FACULTAD DE QUÍMICA

Tabla 20. Resultados de Repetibilidad para la concentración 0.81 ppm K <sup>+</sup>							
Día	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	%Recuperación	Media (μ)	Desviación estándar (σ)	Coef. Variación (%C.V)
1	66296	0.903	0.904	99.885	99.885	0.000	0.000
	66153	0.901	0.902	99.886			
	64614	0.879	0.880	99.885			
2	69375	0.948	0.949	99.883	99.884	0.001	0.001
	69073	0.943	0.945	99.884			
	65384	0.890	0.891	99.885			
3	69945	0.956	0.957	99.882	99.882	0.000	0.000
	69739	0.953	0.954	99.882			
	67937	0.927	0.928	99.883			

Con los valores anteriores obtenidos de los coeficientes de variación se muestra que hay poca variabilidad en los datos y en algunos casos es nula, aplica para los 3 cationes y para las dos concentraciones utilizadas, es decir que los valores bajos o nulos de porcentaje de coeficiente de variabilidad (%CV) indican la homogeneidad que existe entre los datos de porcentaje de recuperación de cada uno de los 3 días para Na<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y K<sup>+</sup>.

## 4.4 Recobro

### a) Recobro Fortificado

La muestra seleccionada para este parámetro fue la etiquetada con el nombre 14AVEcp19SEP19, la cual se inyectó por triplicado y se obtuvieron los datos de concentración real y mediante la curva de calibración de cada catión se obtuvo su concentración calculada, también los datos de la media y la desviación estándar por catión como se muestra en la tabla 21.

Tabla 21. Resultados de Recobro para Muestra 14AVEcp19SEP19 Sin Fortificar					
Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media (μ)	Desviación estándar (σ)
Na <sup>+</sup>	96746	0.231	0.243	0.230	0.002
	95934	0.228	0.240		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1126	0.014	0.014	0.015	0.000
	1043	0.015	0.013		
K <sup>+</sup>	21061	0.245	0.245	0.246	0.001
	21165	0.247	0.247		

## FACULTAD DE QUÍMICA

Para fortificar a muestra 14AVEcp19SEP19, se escogieron tres distintas concentraciones dentro de la curva de calibración y de la solución madre se adicionaron los microlitros necesarios a tres matraces distintos, en la tabla 22 se muestra la concentración adicionada por fortificado y los microlitros tomados.

**Tabla 22. Concentraciones adicionadas por nivel de fortificado**

Nivel	Conc. Adicionada	Vol. Sol. Madre ( $\mu\text{L}$ )
Fortificado 1	0.2 ppm	100
Fortificado 2	0.3 ppm	150
Fortificado 3	0.4 ppm	200

**Tabla 23. Resultados de Recobro para Fortificado 1**

Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
$\text{Na}^+$	177228	0.534	0.547	0.522	0.015
	168594	0.501	0.514		
	176302	0.530	0.543		
$\text{NH}_4^+$	27228	0.210	0.227	0.273	0.079
	47526	0.385	0.393		
	28821	0.224	0.240		
$\text{K}^+$	51986	0.695	0.696	0.594	0.076
	39310	0.511	0.511		
	43797	0.576	0.576		

**Tabla 24. Resultados de Recobro para la Fortificado 2**

Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
$\text{Na}^+$	184473	0.561	0.574	0.565	0.003
	185990	0.567	0.580		
	185822	0.566	0.579		
$\text{NH}_4^+$	41837	0.336	0.346	0.336	0.000
	41868	0.336	0.347		
	41799	0.335	0.346		
$\text{K}^+$	41536	0.543	0.544	0.543	0.003
	41321	0.540	0.540		
	41825	0.547	0.548		

# FACULTAD DE QUÍMICA

Tabla 25. Resultados de Recobro para la Fortificado 3					
Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
Na <sup>+</sup>	204502	0.637	0.650	0.634	0.003
	202832	0.630	0.644		
	203951	0.634	0.648		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	57727	0.472	0.476	0.472	0.001
	57514	0.470	0.474		
	57876	0.474	0.477		
K <sup>+</sup>	50944	0.680	0.681	0.671	0.009
	49545	0.660	0.660		
	50601	0.675	0.676		

Tabla 26. Prueba de Recobro Na <sup>+</sup>				
		Muestra		
		F1	F2	F3
Sin Fortificar	Media concentración ( $\mu$ )	0.230		
	Desviación estándar ( $\sigma$ )	0.002		
Fortificada	Media concentración ( $\mu$ )	0.522	0.565	0.634
	Desviación estándar ( $\sigma$ )	0.015	0.003	0.003
Concentración adicionada (ppm)		0.2	0.3	0.4
%Recobro		146.101	111.675	100.992

Tabla 27. Prueba de Recobro NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>				
		Muestra		
		F1	F2	F3
Sin Fortificar	Media concentración ( $\mu$ )	0.015		
	Desviación estándar ( $\sigma$ )	0.001		
Fortificada	Media concentración ( $\mu$ )	0.273	0.336	0.472
	Desviación estándar ( $\sigma$ )	0.079	0.000	0.001
Concentración adicionada (ppm)		0.2	0.3	0.4
%Recobro		129.060	106.990	114.359

## FACULTAD DE QUÍMICA

Tabla 28. Prueba de Recobro K <sup>+</sup>				
		Muestra		
		F1	F2	F3
<b>Sin Fortificar</b>	<b>Media concentración (μ)</b>	0.246		
	<b>Desviación estándar (σ)</b>	0.001		
<b>Fortificada</b>	<b>Media concentración (μ)</b>	0.594	0.543	0.671
	<b>Desviación estándar</b>	0.076	0.003	0.009
<b>Concentración adicionada (ppm)</b>		0.2	0.3	0.4
<b>%Recobro</b>		173.878	99.100	106.322

Para esta primera evaluación se observa lo siguiente:

- %Recobro para el fortificado 1 (F1) con una concentración adicionada de 0.2 ppm no se cumple en ninguno de los tres cationes.
- %Recobro para el fortificado 2 (F2) se cumple para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y para K<sup>+</sup>, sin embargo, para Na<sup>+</sup> sobrepasa con un valor de 111.675
- %Recobro para el fortificado 3 (F3) se cumple para Na<sup>+</sup> y para K<sup>+</sup>, pero no para NH<sub>4</sub><sup>+</sup> el cual sobrepasa con un valor de 114.359.

Esta parte del trabajo se realizó tres veces distintas y en cada una mejorando la técnica y cuidando errores humanos que pudieran afectar los datos antes mostrados, sin embargo en los resultados de recobro nunca se logró cumplir el porcentaje en todos los fortificados para cada uno de los cationes, esto se debió a que los estándares presentan un rápido nivel de degradación, lo cual modifica la concentración de los mismos con el paso del tiempo y al ser este parámetro el último realizado para este trabajo, esa degradación se vuelve representativa.

### b) Recobro concentraciones desconocidas

En esta segunda evaluación para este parámetro las tres muestras desconocidas preparadas por un analista distinto contaban con las siguientes concentraciones iniciales para A =0.15 ppm, B=0.55 ppm, C=0.75 ppm, de las cuales se muestran los resultados del área obtenida del cromatógrafo y la concentración calculada con la ecuación correspondiente a cada curva de calibración de cada catión, se incluyen datos de la media de las 3 repeticiones de inyección y la desviación estándar también.

# FACULTAD DE QUÍMICA

**Tabla 29. Resultados de Recobro para Muestra A**

Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
Na <sup>+</sup>	74210	0.147	0.158	0.126	0.015
	65341	0.113	0.124		
	66636	0.118	0.129		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	20220	0.150	0.169	0.145	0.003
	19529	0.144	0.164		
	19361	0.142	0.163		
K <sup>+</sup>	14779	0.154	0.154	0.150	0.008
	15026	0.158	0.157		
	13743	0.139	0.139		

**Tabla 30. Resultados de Recobro para la Muestra B**

Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
Na <sup>+</sup>	100028	0.244	0.255	0.237	0.005
	98055	0.236	0.248		
	96549	0.231	0.242		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	32662	0.257	0.271	0.255	0.009
	33744	0.266	0.281		
	31081	0.243	0.259		
K <sup>+</sup>	20119	0.232	0.232	0.233	0.008
	20859	0.242	0.242		
	19550	0.223	0.223		

**Tabla 31. Resultados de Recobro para la Muestra C**

Catión	Área	Conc. Calculada	Conc. Esperada	Media ( $\mu$ )	Desviación estándar ( $\sigma$ )
Na <sup>+</sup>	134160	0.372	0.384	0.364	0.006
	130559	0.358	0.371		
	131109	0.361	0.373		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	44502	0.359	0.368	0.352	0.004
	43438	0.349	0.359		
	43364	0.349	0.359		
K <sup>+</sup>	5228	0.015	0.355	0.242	0.160
	28402	0.352	0.352		
	28786	0.358	0.358		

## FACULTAD DE QUÍMICA

Para la evaluación de este parámetro las concentraciones encontradas solo coinciden en la muestra A ya que la preparada por el analista era de 0.15 ppm, para los casos de las muestras B y C, los valores de concentración calculada son alrededor de la mitad de la concentración real preparada por el analista, esto se atribuye a la rápida degradación de los estándares individuales al ser una vez abiertos y este parámetro haber sido el último en evaluarse, debido a esa descomposición la concentración real de los estándares se vio radicalmente modificada y esta prueba de recobro no se obtuvo de manera correcta, sin embargo no se cuentan con los recursos necesarios durante esta investigación para demostrar dicha degradación.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## 5 CONCLUSIONES

Al finalizar la revisión de las variables analíticas para el estudio de cationes presentes en agua de escorrentías de azoteas verdes se determina que mediante la evaluación de los parámetros presentados en este trabajo es posible caracterizar los cationes  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$  y  $\text{K}^+$ , debido a que los resultados estadísticos cumplen los rangos de aceptación exceptuando la parte de recobro debido a la rápida degradación de los estándares, cuestión que durante este trabajo se pudo comprobar y de la cual no se tenía conocimiento.

Se establece que para el  $\text{Na}^+$ , el intervalo de trabajo propuesto de 0.1 ppm a 1.0 ppm funciona correctamente, tiene una linealidad de 0.977, un límite de detección 0.0000005 ppm y límite de cuantificación de 0.000006 ppm.

Para el  $\text{NH}_4^+$ , el intervalo de trabajo propuesto de 0.1 ppm a 1.0 ppm funciona correctamente, tiene una linealidad de 0.990, un límite de detección de 0.0000002 ppm y límite de cuantificación de 0.0000002 ppm.

Para el  $\text{K}^+$ , el intervalo de trabajo propuesto de 0.1 ppm a 1.0 ppm funciona correctamente, tiene una linealidad de 0.998, un límite de detección de 0.000006 ppm y límite de cuantificación de 0.0000010 ppm.

Es posible también con estos resultados en trabajos futuros implementar un método para cuantificar cationes monovalentes de forma eficaz debido a que se pudo observar en tanto a la precisión un valor intermedio, gracias al estudio de repetibilidad que para garantizar un valor más alto de precisión es necesario evaluar la reproducibilidad y realizar una evaluación en conjunto de estos dos parámetros.

Con base en los resultados se consigue afirmar que los parámetros evaluados pueden ser utilizados en el análisis de cationes presentes en agua de escorrentías de azoteas verdes siempre y cuando se encuentren dentro del intervalo de trabajo de este estudio con lo cual se podrán obtener resultados precisos y veraces.

Como se ha mencionado en las pruebas de recobro el tiempo de vida de los estándares empleados una vez abiertos es muy importante y a considerar para eventos posteriores a este trabajo, ya que dichos estándares tenían de haber sido abiertos 2 meses luego de la obtención de resultados en los que se mostró este comportamiento de degradación.

Finalmente se incluyen los datos de propagación de la incertidumbre de los cuales los cálculos se encuentran en el Anexo 3 y la variación +/- que existe en la concentración se presenta en los gráficos de curva de calibración de cada catión, para aumentar la confiabilidad en la exactitud de los resultados ya que todos los instrumentos utilizados para la experimentación aportan un grado distinto de error, que puede ser o no significativo, pero siempre importante.

# FACULTAD DE QUÍMICA

## 6. BIBLIOGRAFÍA

C., H. D. (2001). *“Análisis Químico Cuantitativo (2da ed.)*. España: Editorial Reverte.

CASTAÑOS, E. (10 de 08 de 2015). *Lidia con la Química*. Recuperado el 12 de abril de 2019, de <https://lidiakonlaquimica.wordpress.com/2015/08/10/instrumentacion-en-hplc/>

CDMX, G. O. (08 de 02 de 2019). Obtenido de GACETA OFICIAL CDMX: <https://www.cdmx.gob.mx/gobierno/gaceta>

CENAM. (Mayo de 2004). *Centro Nacional de Metrología* . Recuperado el 15 de Agosto de 2019, de GUÍA TÉCNICA SOBRE TRAZABILIDAD E INCERTIDUMBRE EN LAS MEDICIONES ANALÍTICAS QUE EMPLEAN LAS TÉCNICAS DE CROMATOGRFÍA DE GASES (CG) Y CROMATOGRFÍA DE LÍQUIDOS DE ALTA RESOLUCIÓN (CLAR): <https://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/default.aspx>

S.A.S., F. y. (2004). *Fibras y Normas de Colombia S.A.S*. Recuperado el 20 de 07 de 2019, de <http://fibrasynormasdecolombia.com>

Saadatin, O. S. (2013). A review of energy aspects of green roofs. *Renew Sustain Energy Rev* , 149-162.

Sara Ondoño, J. J. (2018). Potencial de Secuestro de Carbono y Nitrógeno de los prototipos de techos verdes Mediterraneo. *Gestión del Suelo y Cambio Climatico* , 85-102.

Skoog A. D, H. J. (2001). *Principios de Análisis instrumental (5ta ed.)*. Madrid, Aravaca: Grupo editorial Mc Graw Hill.

UNAM. (2015). *Ecología UNAM*. Obtenido de <http://web.ecologia.unam.mx/oikos3.0/index.php/oikos-historico/numeros-anteriores/47-la-isla-de-calor-urbana-y-la-vegetacion-arborea>

VÁZQUEZ, G. C. (2018). *Estudios preliminares para la determinación de la cantidad del agua de escorrentía de azotea verde y azotea común*. CDMX: UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.

Vijayaraghavan, K. J. (2012). A field study to evaluate runoff quality from green roofs. 1332-1345.

Vn Renterghem, T. (2011). In-situ measurements of sound prppagating over extensive green roofs. *Build Environ* , 725-735.

Zhao, M. C. (2014). Effects of plant and substrate selection thermal performance of green roofs during the summer. *Build Environ* , 199-210.



## FACULTAD DE QUÍMICA

Tresmondi A.C.C.L., T. E. (2003). *Deposição úmida em Paulínia–SP e região em Anais do III*. Canoas, RS, Brasil: Congresso Interamericano da Qualidade do Ar.

YANG, J. Y. (2008). Quantifying air pollution removal by green roofs. *Atmospheric Environment*, 42 (31) , 7266-7273.

Al- Khashman, O. (2009). *Chemical characteristics of rainwater collected at a western site of World*. Jordana: Atmospheric Research.

Babak Rajin, M. J. (2015). The impact of greening systems on building energy performance. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* , 611-615.

Beiderwieden, E. W. (2005). *Chemical characterization of fog and rain water collected* . Madrid: Hydrological Earth Science Discussions.

D.A. Skoog, D. W. (1995). *Química Analítica* (6ta ed.). Mc Graw Hill.

ESPAÑOLA, R. A. (2014). *Diccionario de la lengua española*. Recuperado el 12 de 07 de 2019, de <https://dle.rae.es/escorrent%C3%ADa>

FLL. (10 de Diciembre de 2008). “*Guidelines for the Planning, Construction and Maintenance of Green Roofing-Green Roofing Giodelines*”. Obtenido de <https://www.fll.de/>

Figueruelo, J. &. (2004). *Química Física del ambiente y de los procesos medioambientales*. México D.F: Reverté S.A.

Hamilton, R., & Sewell, P. (1977). *Introduction to high performance liquid chromatography*. Great Britain: Chapman and Hall.

Herman, R. (2003). Green roofs in Germany: yesterday, today and tomorrow. *Amer. Green Roof Conf.: greening rooftops for sustainable communities* , 41-45.

Getter, K. &. (2008). The role of extensive green roofs in sustainable. *HortScience*, vol. 41, N° 5 , 1276-1285.

Getter, K. R. (2009). Substrate depth influences, Sedum plant community on a green roof. *HortScience* 44(2) , 401-407.

Gobierno de la Ciudad de México. (08 de 02 de 2019). From SEDEMA: <https://www.sedema.cdmx.gob.mx/programas/programa/azoteas-verdes>

Gómez, K. d. (2014). Antecedentes de Techos verdes. *UNICACH NAS-JOME* , 20-21.

IUPAC Pure & Appl. Chem. (1998). *Fundamentals and single component calibration* (Vol. 70).

## FACULTAD DE QUÍMICA

INTERNATIONAL, A. (25 de Febrero de 2019). *American Society of Testing Materials*. Obtenido de <https://www.astm.org/>

IPCC. (15 de 05 de 2014). *INEC, CAMBIO CLIMÁTICO*. Obtenido de <https://www.gob.mx/inecc/acciones-y-programas/que-es-el-cambio-climatico>

José, A. M. (08 de 02 de 2014). *Historia de las Cubiertas Naturadas ISSUU*. Obtenido de [https://issuu.com/techosverdes/docs/posgrado.\\_clase\\_i](https://issuu.com/techosverdes/docs/posgrado._clase_i)

JÖNSSON, J. A. (1987). *Chromatographic Theory and Basic Principles*. (Vol. 38). USA: Chromatographic Series. Marcel Dekker.

K.KA, L. W. (June de June 2014). A comprehensive study of green roof performance from environmental perspective. *International Journal of Sustainable Built Environment* , 127-134.

KATZ, E. *Quantitative Analysis using Chromatographic Techniques*. . USA, 1987: Separation Science Series. John Wiley & Sons. .

Kambam Gireeshma, K. R. (2016). A Conceptual Review of Green Buildings in Energy Saving. *OSR Journal Of Electrical and Electronics EGINEERING* , 10-13.

Köhler, M. (2006). Long-term Vegetation Research on Two Extensive Green roofs in Berlin. *J. Urban Habitats* , 3-16.

Mundial, B. (2013). *Las emisiones de CO2 aumentaron 60 % entre 1990 y 2013*. Obtenido de <https://blogs.worldbank.org/opendata/es/grafica-las-emisiones-de-co2-aumentaron-60-entre-1990-y-2013>

Meyer, R. (1999). Air pollution in cities. 4031-4035.

Puebla, U. A. (2010). Beneficios socioambientales de una azotea naturada. *Universidad Autónoma de Puebla* , 2-14.

Paisatge, F. d. (06 de 02 de 2012). *NTJ 11C Cubiertas verdes*. Obtenido de <https://www.ntjdejardineria.org/ntj/ntj-11c-cubiertas-verdes/>

ONU. (Octubre, 2013). Emisiones de CO2 en América Latina. 1-3.

Roof, H. G. (18 de 02 de 2019). *Hidrosym Green Roof*. Obtenido de Techos Verdes: [https://neufert-cdn.archdaily.net/uploads/product\\_file/file/1190/FOLLETO\\_FRONT\\_GR2\\_2012.pdf](https://neufert-cdn.archdaily.net/uploads/product_file/file/1190/FOLLETO_FRONT_GR2_2012.pdf)

# FACULTAD DE QUÍMICA

## ANEXO 1

### Cálculos analíticos para la determinación de cationes

#### Fase Móvil

Disolución 70%/30% Agua/Metanol, 4mM Ácido Nítrico  
Volumen de la disolución: 2 L

Cálculos Analíticos

Ácido Nítrico

Masa Molecular: 63.01 g/mol

Pureza: 70%

Número de moles de Ácido Nítrico

$$n_{HNO_3} = 4 \text{ mM} \left( \frac{1 \text{ M}}{1000 \text{ mM}} \right) = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$n_{HNO_3} = 4 \times 10^{-3} \times \frac{\text{mol}}{\text{L}} (2 \text{ L}) = 8 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Masa de Ácido Nítrico

$$n_{HNO_3} = 8 \times 10^{-3} \text{ mol} \left( \frac{63.01 \text{ g}}{1 \text{ mol}} \right) = 0.504 \text{ g}$$

Volumen del Ácido Nítrico

$$V_{HNO_3} = 0.504 \text{ g} \left( \frac{100 \text{ mL}}{70 \text{ g}} \right) = 0.72 \text{ mL}$$

$$V_{HNO_3} = 0.72 \text{ mL} \left( \frac{100 \mu\text{L}}{1 \text{ mL}} \right) = 720 \mu\text{L}$$

Porción Metanol/Agua

Se necesitan 2 L (2000 mL) de disolución, por lo que por cada componente se necesita:

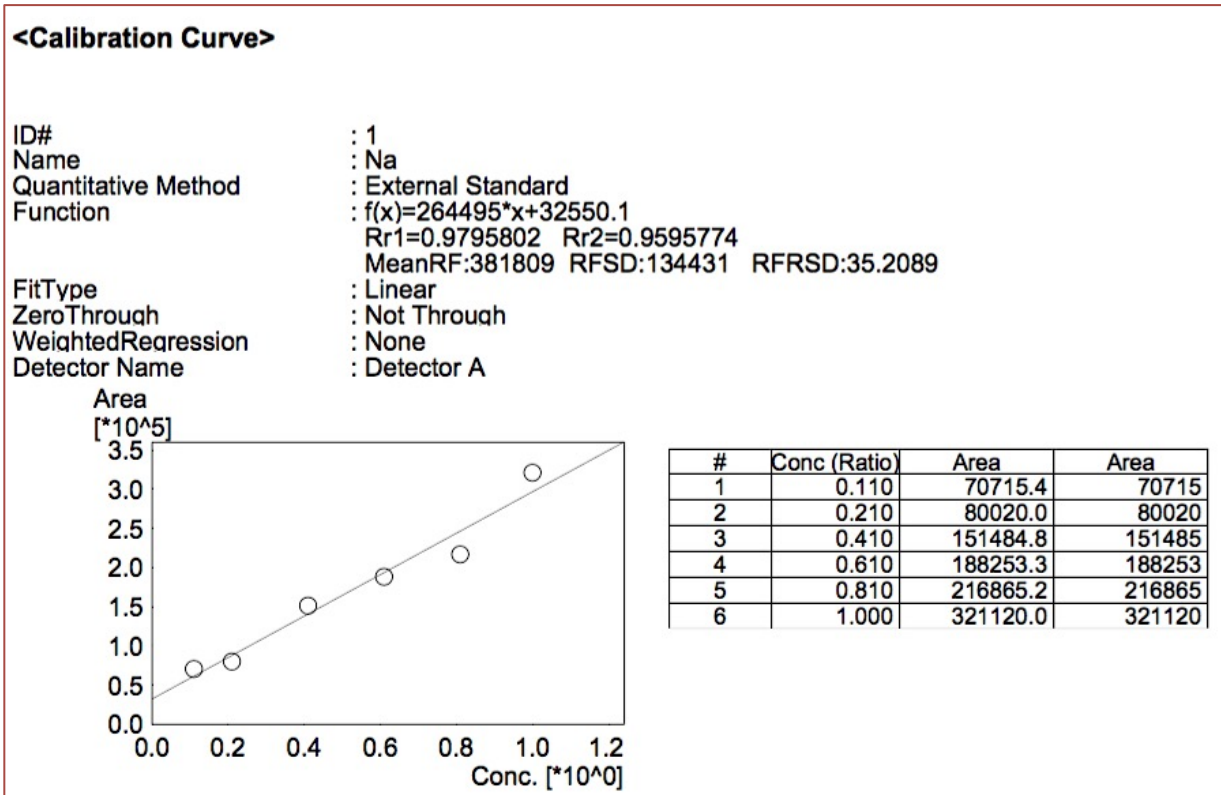
$$V_{\text{agua}} = (2000 \text{ mL})(0.7) = 1400 \text{ mL}$$

$$V_{\text{metanol}} = (2000 \text{ mL})(0.3) = 600 \text{ mL}$$

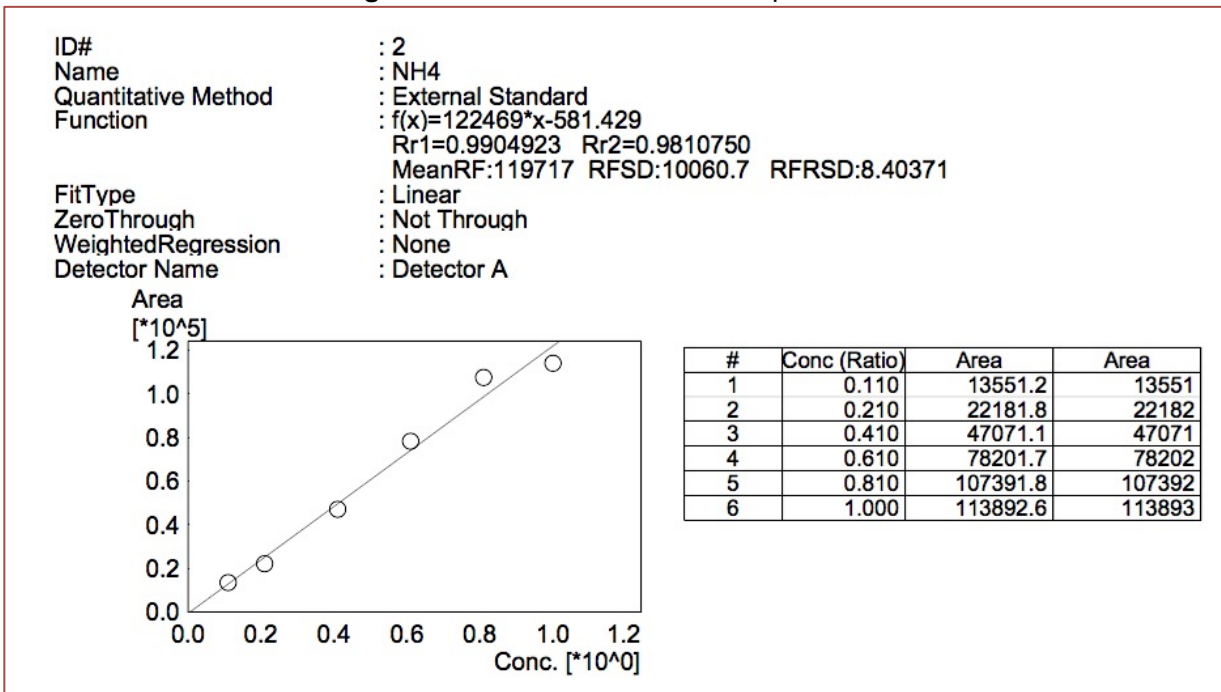
# FACULTAD DE QUÍMICA

## ANEXO 2

### Curvas de Calibración obtenidas del Cromatógrafo

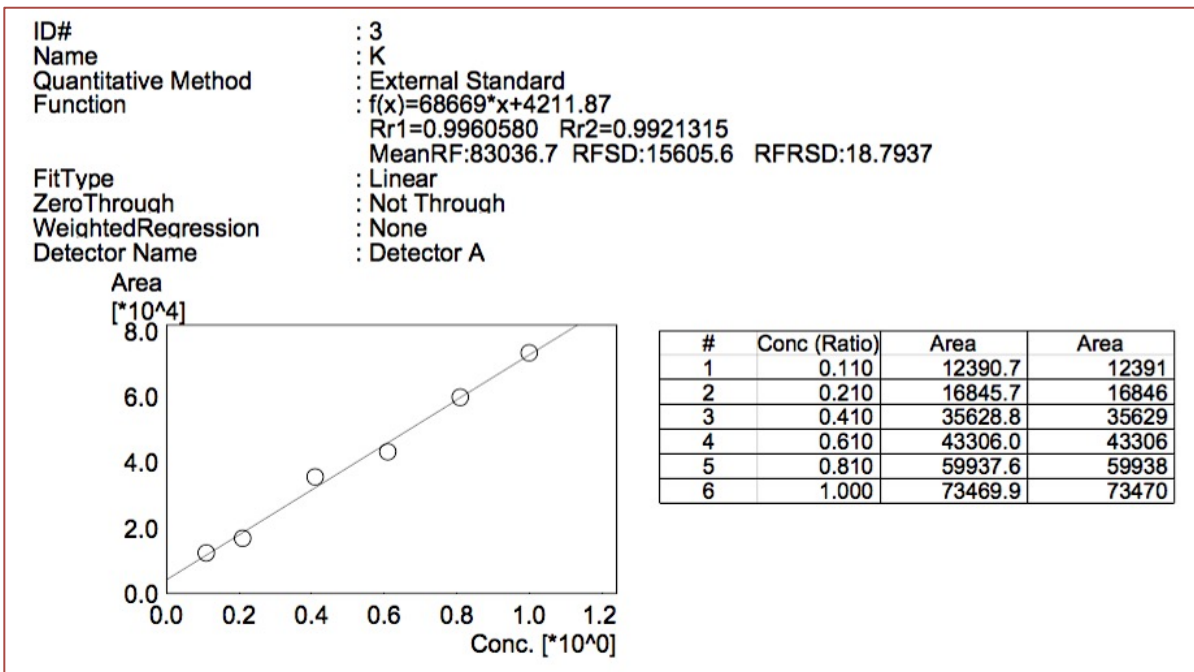


**Figura 1A.** Curva de Calibración para sodio



**Figura 2A.** Curva de Calibración para amonio

# FACULTAD DE QUÍMICA



**Figura 3A.** Curva de Calibración para potasio

# FACULTAD DE QUÍMICA

## ANEXO 3 Propagación de la Incertidumbre

A continuación, se muestra una tabla con los diferentes instrumentos que fueron utilizados para la elaboración de este trabajo los cuales contribuyen con cierto porcentaje de error a los resultados, para resolver esto se realiza un análisis de propagación de error.

Tabla A3-1 Instrumentos y error para fase móvil y solución madre	
Instrumento	Error
Matraz Aforado 50 mL	0.05 mL
Matraz Aforado 25 mL	0.03 mL
Matraz Aforado 10 mL	0.02 mL
Micropipeta (20- 200 µL)	0.0008 mL
Micropipeta (100- 1000 µL)	0.0008 mL
Pipeta de 10 mL	0.04 mL
Matraz aforado 1000 mL	0.04 mL
Probeta de 1000 mL	0.25 mL

La propagación del error instrumental se calcula con la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sqrt{\sigma_a^2 + \sigma_b^2 + \dots + \sigma_x^2} \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde:

$\sigma_a, \sigma_b \dots \sigma_x$ : Representan los errores asociados a cada instrumento

Empleando la ecuación para la fase móvil:

Probeta de 1000 mL

Matraz aforado de 1000 mL

$$\sigma = \sqrt{(0.25)^2 + (0.04)^2}$$

$$\sigma = 0.25$$

Para la solución madre:

Matraz aforado de 50 mL

Matraz aforado de 25 mL

Pipeta de 10 mL

$$\sigma = \sqrt{(0.05)^2 + (0.03)^2 + (0.04)^2}$$

$$\sigma = 0.07$$

Para las concentraciones de los niveles de la curva de calibración:

# FACULTAD DE QUÍMICA

Micropipeta (20- 200  $\mu\text{L}$ )  
Micropipeta (100- 1000  $\mu\text{L}$ )  
Matraz Aforado 10 mL

$$\sigma = \sqrt{(0.0008)^2 + (0.0008)^2 + (0.02)^2}$$

$$\sigma = 0.02$$

Conociendo la incertidumbre de cada operación realizada, se calcula la incertidumbre total utilizando la ecuación 9:

$$\sigma = \sqrt{(0.25)^2 + (0.07)^2 + (0.02)^2}$$

De esta manera se obtiene la incertidumbre total asociada como:

$$\sigma = 0.260$$

Para calcular la precisión de la micropipeta usada para realizar la curva de calibración se utilizó el método de mínimos cuadrados para generar la ecuación que nos permitiera calcular el error exacto a los microlitros usados de la micropipeta, con ayuda de los valores reportados en el manual certificado de la misma.

<b>Tabla A3-2 Datos para Curva de Micropipeta</b>	
<b>Volumen <math>\mu\text{l}</math></b>	<b>Precisión <math>\mu\text{l}</math></b>
<b>5</b>	0.05
<b>10</b>	0.1
<b>20</b>	0.16
<b>25</b>	0.2
<b>50</b>	0.4
<b>100</b>	0.6
<b>200</b>	1.2
<b>250</b>	1.5
<b>500</b>	3
<b>1000</b>	6

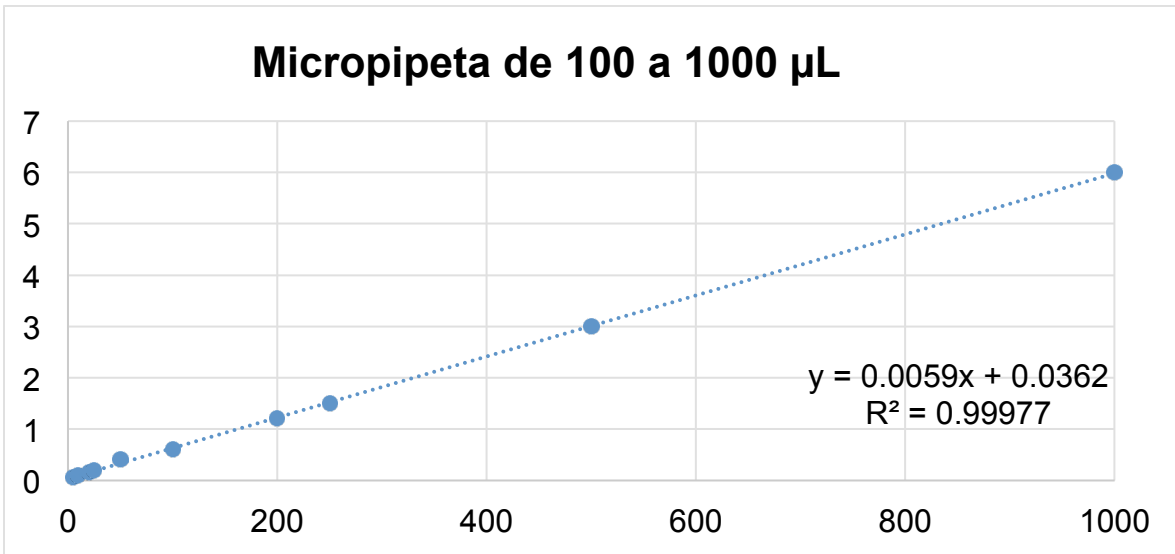


Figura.15 Curva para la precisión de la micropipeta de 100 a 1000 µL

Tabla A3-3 Datos de incertidumbre para la concentración de la curva de calibración			
Volumen utilizado µl	Precisión µl	Concentración utilizada (ppm)	Concentración de Incertidumbre (ppm)
55	0.3607	0.11	0.0007214
105	0.6557	0.21	0.0013114
205	1.2457	0.41	0.0024914
305	1.8357	0.61	0.0036714
405	2.4257	0.81	0.0048514
500	2.9862	1	0.0059724
<b>Promedio</b>	1.58495		

Para la curva de calibración se realizaron inyecciones de cada grupo, se calculó el área promedio, la varianza y la desviación estándar con las siguientes ecuaciones.

$$A_p = \frac{\sum \text{Área}}{\# \text{inyecciones}} \quad \text{Ecuación A3-1}$$

$$\text{Varianza} = \frac{\sum (A_i - A_p)^2}{\# \text{inyecciones}} \quad \text{Ecuación A3-2}$$

$$\sigma = \sqrt{\text{Varianza}} \quad \text{Ecuación A3-3}$$

Donde  $A_p$  = área promedio

$A_i$  = Área

$\sigma$  = Desviación estándar



# FACULTAD DE QUÍMICA

## 8 DATOS COMPLEMENTARIOS

Las siguientes tablas incluyen los datos de área promedio, varianza y desviación estándar de cada uno de los tres cationes y sus respectivos seis niveles, además de que se muestran cálculos realizados por las fórmulas antes mencionadas y directamente por formulación del programa Excel.

<b>Tabla 32. Cálculos para la elaboración de la curva de calibración de Na<sup>+</sup></b>					
<b>Nivel</b>	<b>AP</b>	<b>Varianza</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Varianza Excel</b>	<b><math>\sigma</math> Excel</b>
1	73229.667	3262136.889	1806.138	3262136.889	1806.138668
2	82086.333	2553570.889	1597.989	2553570.889	1597.98964
3	153302	1779518	1333.985	1779518	1333.985757
4	193424	13471280.67	3670.324	13471280.67	3670.324327
5	227340	212400.6667	460.869	212400.6667	460.8694681
6	319709.333	3810340.222	1952.009	3810340.222	1952.009278

<b>Tabla 33. Cálculos para la elaboración de la curva de calibración de NH<sub>4</sub><sup>+</sup></b>					
<b>Nivel</b>	<b>AP</b>	<b>Varianza</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Varianza Excel</b>	<b><math>\sigma</math> Excel</b>
1	15321.667	2559331.611	1599.791	2526510.25	1589.5
2	23838.333	262734.889	512.576	262734.8889	512.5767151
3	52366.333	14703040.22	3834.454	14703040.22	3834.454358
4	75643	3556340.667	1885.826	3556340.667	1885.826256
5	102528.667	28639661.56	5351.603	28639661.56	5351.603643
6	113420.333	257722.889	507.664	257722.8889	507.6641497

<b>Tabla 34. Cálculos para la elaboración de la curva de calibración de K<sup>+</sup></b>					
<b>Nivel</b>	<b>AP</b>	<b>Varianza</b>	<b><math>\sigma</math></b>	<b>Varianza Excel</b>	<b><math>\sigma</math> Excel</b>
1	12643.333	61766.944	248.529	61752.25	248.5
2	17462.667	262299.556	512.152	262299.556	512.152
3	33371.333	2640042.889	1624.821	2640042.889	1624.821
4	45159.333	3061688.889	1749.768	3061688.889	1749.768
5	59502.667	101066.944	317.910	101066.944	317.910
6	73619.333	11750.222	108.398	11750.222	108.398