

Determinación de aluminio, silicio, y cationes extrarede en aluminosilicatos mediante espectroscopía atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Mario Alberto Castellanos Fuentes

Trabajo de Grado para Optar al Título de Químico

Director

Juan Carlos Poveda Jaramillo

Químico, Ph.D.

Codirector

Rafael Cabanzo Hernández

Físico, MSc en Física.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

A mis padres, Leomaris y Alberto, por su amor incondicional, su apoyo constante, y por enseñarme el valor del esfuerzo y la perseverancia. Mis logros siempre serán es tanto míos como de ustedes.

Agradecimientos

A Dios, por ser mi guía y fortaleza en cada paso de este camino, permitiéndome llegar hasta aquí.

A mi director de trabajo de grado, Juan Carlos Poveda, y a mi codirector, Rafael Cabanzo, por su valiosa orientación, paciencia, y dedicación en el desarrollo de esta investigación. Su experiencia y consejos fueron fundamentales para la culminación de este trabajo.

Al Laboratorio de Espectroscopía Atómica y Molecular (LEAM), agradezco el acceso a los recursos y el apoyo técnico recibido, sin los cuales este proyecto no habría sido posible.

A la Escuela de Química de mi universidad, por brindarme una formación sólida y las herramientas necesarias para enfrentar los retos de este trabajo.

Finalmente, a todos mis amigos, quienes me acompañaron a lo largo de este proceso, ofreciéndome su apoyo, ánimo, y compañía en los momentos difíciles.

Tabla de contenido

Introducción	14
1. Objetivos	16
1.1 Objetivo general	16
1.2 Objetivos específicos	16
2. Marco teórico	17
2.1 Aluminosilicatos	17
2.2 Zeolitas	18
2.3 Espectroscopía atómica de plasma acoplado inductivamente.....	24
2.4 Evaluación de método analíticos.....	30
3. Metodología.....	37
3.1 Equipos, reactivos y materiales.....	37
3.2 Muestras	38
3.3 Intercambio de zeolitas	39
3.4 Digestión asistida por microondas	39
3.5 Análisis cualitativo preliminar	40
3.6 Preparación de las curvas de calibración	40
3.7 Linealidad.....	40
3.8 Límite de detección del método (LDM).....	40
3.9 Límite de cuantificación del método (LCM)	40
3.10 Veracidad	41
3.11 Precisión.....	41
3.12 Determinación de aluminio, cadmio, litio, silicio y sodio	41
4. Resultados y discusión.....	42

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALUMINOSILICATOS

4.1	Análisis cualitativo.....	43
4.2	Linealidad.....	47
4.3	Límite de detección de método	54
4.4	Límite de cuantificación del método.....	55
4.5	Veracidad	55
4.6	Precisión.....	57
4.7	Determinación de analitos en muestras de zeolitas por ICP-OES	58
4.8	Determinación de analitos por medio de absorción atómica de llama (FAA)	66
4.9	Determinación es de analitos por medio de micro fluorescencia de rayos X	74
5.	Conclusiones.....	80
	Referencias.....	81

Lista de tablas

Tabla 1. Criterios de aceptación sugeridos en guías de validación de métodos	36
Tabla 2. coeficientes de variación aceptables en función de la concentración del analito	37
Tabla 3. Muestras de zeolitas usadas y sus características	38
Tabla 4. Parámetros de funcionamiento del sistema ICP-OES.....	43
Tabla 5. Resultados del análisis elemental a la zeolita de referencia M9	43
Tabla 6. Análisis de ANOVA de correlación en cada analito	51
Tabla 7. Límites de detección del método para cada analito	54
Tabla 8. Límites de cuantificación del método para cada analito.....	55
Tabla 9. Porcentajes de recuperación obtenido de los analitos en el estudio veracidad	56
Tabla 10. Coeficientes de variación obtenidos para cada analito en el estudio de precisión.....	57
Tabla 11. Resultados obtenidos de la implementación del método para silicio y aluminio en muestras de zeolitas	59
Tabla 12. Determinación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidas de los resultados mediante ICP- OES	61
Tabla 13. Prueba t-student de comparación de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada muestra con el valor indicado por el fabricante de zeolitas. Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{\text{crit}} = 6.3137$	62
Tabla 14. Resultados obtenidos de la implementación del método para cadmio en muestras de zeolitas	64
Tabla 15. Resultados obtenidos de la implementación del método para litio en muestras de zeolitas	65
Tabla 16. Resultados obtenidos de la implementación del método para sodio en muestras de zeolitas	65

Tabla 17. Resultados obtenidos de la determinación de aluminio en muestras de zeolitas por absorción atómica 67

Tabla 18. Resultados obtenidos de la determinación de silicio en muestras de zeolitas por absorción atómica 68

Tabla 19. Determinación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita, obtenidas de los resultados mediante FAAS..... 68

Tabla 20. Resultados obtenidos de la determinación de cadmio en muestras de zeolitas por FAA..... 71

Tabla 21. Resultados obtenidos de la determinación de litio en muestras de zeolitas por espectroscopía de emisión atómica de llama (FAES)..... 72

Tabla 22. Resultados obtenidos de la determinación de sodio en muestras de zeolitas por FAA 72

Tabla 23. Resultado de la prueba t-student para la media de los valores de porcentaje de cadmio, litio y sodio, para muestras intercambias, por medio de ICP-OES y FAAS. . Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{\text{crit}} = 2.776$ 73 **Error! Marcador no definido.**

Tabla 24. Resultados obtenidos de la determinación de sodio en muestras de zeolitas por XRF 77

Tabla 25. Resultado de la prueba t-student para la media de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por medio de ICP-OES y μ -XRF. Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{\text{crit}} = 2.776$ 78

Lista de figuras

Figura 1. Arreglo tetraédrico de los enlaces Si-O y Al-O que forman un bloque unitario de una zeolita.....	17
Figura 2. Representación bidimensional de la estructura de una zeolita. Men+ hace referencia a cationes extrared	19
Figura 3. Esquema simplificado de una zeolita y posición de cationes extrared.....	22
Figura 4. Diagrama simplificado del funcionamiento de la emisión atómica	25
Figura 5. Esquema de una antorcha de ICP.....	27
Figura 6. Principales componentes en un sistema ICP-OES	29
Figura 7. Diagrama de una cámara de nebulización ciclónica	30
Figura 8. Representación del intervalo lineal y el intervalo dinámico.	32
Figura 9. Espectro de emisión del Aluminio de la zeolita de referencia en 396.153 nm.	45
Figura 10. Espectro de emisión del Silicio de la zeolita de referencia en 259.611nm	45
Figura 11. Espectro de emisión del cadmio de la zeolita de referencia en 228.802 nm.....	46
Figura 12. Espectro de emisión del litio de la zeolita de referencia en 670.784 nm	46
Figura 13. Espectro de emisión del sodio de la zeolita de referencia en 589.592 nm.....	47
Figura 14. Estudio de linealidad de la respuesta de método para aluminio en 396.153	48

Figura 15. Estudio de linealidad de la respuesta de método para silicio en 251.611 nm 48

Figura 16. Estudio de linealidad de la respuesta de método para cadmio en 228.802 nm 49

Figura 17. Estudio de linealidad de la respuesta de método para litio en 670.784 nm..... 49

Figura 18. Estudio de linealidad de la respuesta de método para sodio en 589.592 nm 50

Figura 19. Gráfico de residuos de la regresión sobre Aluminio en 396.153 nm 52

Figura 20. *Gráfico de residuos de la regresión sobre silicio en 251.611 nm*..... 52

Figura 21. Gráfico de residuos de la regresión sobre cadmio en 228.802 nm..... 53

Figura 22. Gráfico de residuos de la regresión sobre litio en 670.784 nm 53

Figura 23. Gráfico de residuos de la regresión sobre sodio en 589.592 nm..... 54

Figura 24. Curva de calibración de aluminio en 396.153 nm por ICP-OES 58

Figura 25. Curva de calibración de silicio en 251.611 nm por ICP-OES..... 59

Figura 26. Curva de calibración de cadmio en 228.802 nm por ICP-OES..... 63

Figura 27. Curva de calibración de silicio en 670.784 nm por ICP-OES..... 63

Figura 28. Curva de calibración de sodio en 589.592 nm por ICP-OES..... 64

Figura 29. Curva de calibración de silicio en 396.1 nm por FAAS..... 67

Figura 30...... 67

Figura 31. Curva de calibración de cadmio en 228.8 nm por FAAS..... 70

Figura 32. Curva de calibración de litio en 670.8 nm por FAE.....	70
Figura 33. Curva de calibración de sodio 589.0 en nm por FAA	71
Figura 34. Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M1	75
Figura 35. Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M2	75
Figura 36. Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M3	76
Figura 37. Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M4	76
Figura 38. Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M5	77

Lista de abreviaturas

AEFI Asociación española de farmacéuticos de la industria

AOAC Association of official agricultural chemists

CV Coeficiente de variación

FAAS Flame Atomic absorption spectroscopy (Espectroscopía de absorción atómica de llama)

FAES Flame Atomic emission spectroscopy (Espectroscopía de emisión atómica de llama)

FCC Fluid Catalytic Cracking (Craqueo catalítico fluido)

ICP Inductively coupled plasma (plasma por acoplamiento inductivo)

ICP-OES Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy (Espectroscopía de plasma por acoplamiento inducido)

IUPAC International union of pure and Applied chemistry

JCGM Joint committee for guides in metrology

LCM Límite de cuantificación del método

LDM Límite de detección del método

μ-XRF X-ray microfluorescence (Microfluorescencia de rayos X)

Resumen

Título: Determinación de silicio, aluminio y cationes extrared en aluminosilicatos mediante espectroscopía atómica de plasma por acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Autor: Mario Alberto Castellanos **

Palabras Clave: Aluminosilicatos, espectroscopía, análisis elemental, plasma por acoplamiento inducido.

Descripción:

En este trabajo se implementó y evaluó la técnica de Espectrometría de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) para la determinación de aluminio, silicio, cadmio, litio y sodio en materiales basados en aluminosilicatos. Se llevó a cabo una comparación exhaustiva con otros métodos analíticos, como la absorción atómica y la micro fluorescencia de rayos X, con el objetivo de establecer la eficacia y precisión de ICP-OES en este tipo de análisis. Los resultados obtenidos indicaron que ICP-OES presenta un amplio rango lineal para todos los analitos, destacándose con valores como 0.1 mg/L a 150 mg/L para aluminio y silicio, y de 0.05 mg/L a 30 mg/L para cadmio. Además, los límites de cuantificación fueron excepcionalmente bajos, con 0.075 mg/L para aluminio y 0.055 mg/L para silicio. Los estudios de veracidad mostraron porcentajes de recuperación superiores al 95%, mientras que los estudios de precisión arrojaron coeficientes de variación inferiores al 5%, cumpliendo con los criterios internacionales establecidos.

En cuanto a la caracterización de las muestras de zeolitas, la técnica ICP-OES demostró una superioridad significativa en la determinación de la relación Si/Al, proporcionando resultados más cercanos a los valores especificados por el fabricante en comparación con las demás técnicas. Además, los datos obtenidos por ICP-OES mostraron una menor desviación que los obtenidos mediante absorción atómica, lo que subraya su mayor precisión y fiabilidad en este contexto.

En resumen, ICP-OES se presenta como una herramienta altamente eficaz para la caracterización elemental de aluminosilicatos, destacándose por su sensibilidad, precisión, y capacidad para generar resultados consistentes y confiables en el análisis de estos materiales.

* Trabajo de Grado

** Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Programa de Química. Director: Juan Carlos Poveda Jaramillo. Químico, Ph.D. Codirectora: Rafael Cabanzo Hernández . Físico, MSc.

Abstract

Title: Determination of Silicon, Aluminum, and Extra-Framework Cations in Aluminosilicates by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES)

Author:

Key Words: Aluminosilicates, Spectroscopy, Elemental analysis, Inductively Coupled Plasma

Description:

In this work, Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES) was implemented and evaluated for the determination of aluminum, silicon, cadmium, lithium, and sodium in aluminosilicate-based materials. A comprehensive comparison was carried out with other analytical techniques, such as atomic absorption spectroscopy and X-ray micro fluorescence, with the aim of assessing the effectiveness and accuracy of ICP-OES for this type of analysis.

The results indicated that ICP-OES offers a wide linear range for all analytes, with values such as 0.1 mg/L to 150 mg/L for aluminum and silicon, and 0.05 mg/L to 30 mg/L for cadmium. Moreover, the limits of quantification were exceptionally low, reaching 0.075 mg/L for aluminum and 0.055 mg/L for silicon. Accuracy studies showed recovery rates above 95%, while precision studies yielded coefficients of variation below 5%, meeting established international criteria.

Regarding the characterization of zeolite samples, ICP-OES demonstrated significant superiority in determining the Si/Al ratio, providing results closer to the manufacturer's specifications compared to other techniques. Additionally, the data obtained by ICP-OES exhibited lower deviation than those obtained by atomic absorption, highlighting its greater precision and reliability in this context.

In summary, ICP-OES stands out as a highly effective tool for the elemental characterization of aluminosilicates, offering excellent sensitivity, precision, and the ability to generate consistent and reliable results in the analysis of these materials.

Introducción

Los aluminosilicatos son materiales compuestos por aluminio y silicio en diversas proporciones, que pueden presentarse en formas amorfas o cristalinas (Demyk, K et al., 1999). Los aluminosilicatos representan una categoría fundamental de materiales inorgánicos que desempeñan un papel vital en una variedad de industrias, incluyendo la petroquímica, la construcción y el tratamiento de aguas. Estos materiales, que incluyen zeolitas, arcillas y feldspatos, son conocidos por su estructura cristalina única, que les confiere propiedades tales como la adsorción selectiva, el intercambio iónico y una notable estabilidad térmica. Estas características hacen que los aluminosilicatos sean insustituibles en procesos como la catálisis, la purificación de gases, y la síntesis de materiales avanzados (Trigueiro et al., 2002; Moshoeshoe et al., 2017)

La caracterización elemental de los aluminosilicatos es crucial no solo para entender su estructura interna y propiedades fisicoquímicas, sino también para optimizar su desempeño en aplicaciones específicas. La cantidad y proporción de elementos como aluminio y silicio, así como la presencia de otros cationes como litio, sodio y cadmio, afectan directamente las propiedades del material, incluyendo la capacidad de intercambio iónico y acidez. Por lo tanto, una caracterización precisa y detallada de estos elementos es esencial para el desarrollo y la aplicación efectiva de los aluminosilicatos en las industrias mencionadas (Pinkas, 2005; Krstić, 2021b).

En este contexto, la espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) se ha consolidado como una técnica analítica avanzada para la determinación cuantitativa de elementos en diversas matrices complejas. El ICP-OES se destaca por su capacidad para detectar múltiples elementos simultáneamente, su amplio rango lineal y su alta sensibilidad, lo que lo convierte en una herramienta preferida para la caracterización elemental de materiales como los

aluminosilicatos (Dean, 2005). Sin embargo, dada la diversidad de métodos analíticos disponibles, es crucial evaluar el desempeño del ICP-OES en comparación con otras técnicas comunes como la absorción atómica (AA) y la microfluorescencia de rayos X (μ -XRF).

El presente trabajo tiene como objetivo principal evaluar la eficacia del método ICP-OES para la determinación de aluminio, silicio, cadmio, litio y sodio en aluminosilicatos, y compararlo rigurosamente con las técnicas de absorción atómica y microfluorescencia de rayos X. Se busca establecer si el ICP-OES ofrece ventajas significativas sobre estas otras metodologías en términos de sensibilidad, precisión y capacidad para manejar las complejidades de las muestras de aluminosilicatos. Para ello, se implementó una metodología basada en la digestión asistida por microondas, seguida del análisis por ICP-OES, y se realizó una comparación detallada de los resultados obtenidos con los proporcionados por AA y μ -XRF. El propósito es determinar si el ICP-OES puede considerarse superior para la caracterización de estos materiales.

1. Objetivos

1.1 Objetivo general

Implementar y evaluar un método analítico para la determinación de silicio, aluminio y cationes extrared en aluminosilicatos mediante la técnica de espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES)

1.2 Objetivos específicos

Determinar la concentración de silicio y aluminio, expresadas como la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, así como la de los cationes extrared (sodio, litio y cadmio) en las diferentes muestras de estudio bajo condiciones previamente establecidas.

Evaluar los atributos del método analítico, tales como el límite de detección, el límite de cuantificación, la linealidad, el sesgo y la veracidad, con el fin de validar la fiabilidad y precisión de los resultados obtenidos y asegurar la reproducibilidad del análisis.

Comparar los datos obtenidos con espectroscopía de absorción atómica de llama (FAAS) y micro fluorescencia de rayos X (μ -XRF) con el fin de contrastar y asegurar la fiabilidad de los resultados

2. Marco teórico

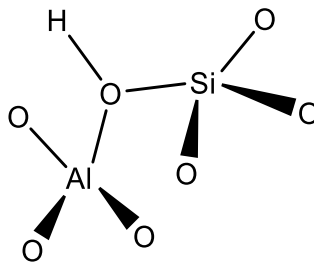
2.1 Aluminosilicatos

El silicio y el aluminio destacan como dos de los elementos más abundantes en la corteza terrestre, ocupando el segundo y tercer lugar respectivamente (Favero & Jobstraibizer, 1996). Estos elementos rara vez se encuentran en la naturaleza en forma elemental, suelen estar combinados con oxígeno, formando una variedad de minerales y materiales, tales como granates, topacio, zeolitas y berilos, entre otros (Demyk, K et al., 1999).

A pesar de que el aluminio, tiende a preferir coordinaciones octaédricas, en los aluminosilicatos este metal sustituye al silicio en los sitios de coordinación tetraédrica (ver figura 1), desplazando iones Si^{4+} por los de Al^{3+} (Barton, 2002). Los aluminosilicatos tienen una estructura basada en tetraedros de SiO_4 y AlO_4 , unidos mediante enlaces covalentes y puentes de oxígeno. Esta estructura puede presentarse en forma cristalina o amorfa. Debido a la diferencia de cargas positivas, requieren cationes adicionales con la finalidad de poder alcanzar la neutralidad eléctrica, los cuales son conocidos como cationes extrared (Demyk, K et al., 1999).

Figura 1.

Arreglo tetraédrico de los enlaces Si-O y Al-O que forman un bloque unitario de una zeolita.



Entre los aluminosilicatos más importantes se encuentran las zeolitas, feldespatos, micas, arcillas y esmécticas. Las zeolitas son aluminosilicatos micro porosos con una estructura cristalina única que les permite actuar como tamices moleculares. Los feldespatos que se encuentran comúnmente en rocas ígneas y metamórficas. Se utilizan en la fabricación de vidrio, cerámica y esmaltes. Las micas son aluminosilicatos de estructura laminar que se utilizan en la fabricación de productos aislantes eléctricos y en la industria de la pintura como cargas minerales para mejorar la resistencia y durabilidad de las pinturas. Las arcillas son aluminosilicatos amorfos que se utilizan en la cerámica, industria petrolera, industria farmacéutica y en la fabricación de productos cosméticos y de cuidado personal (Pinkas, 2005).

2.2 Zeolitas

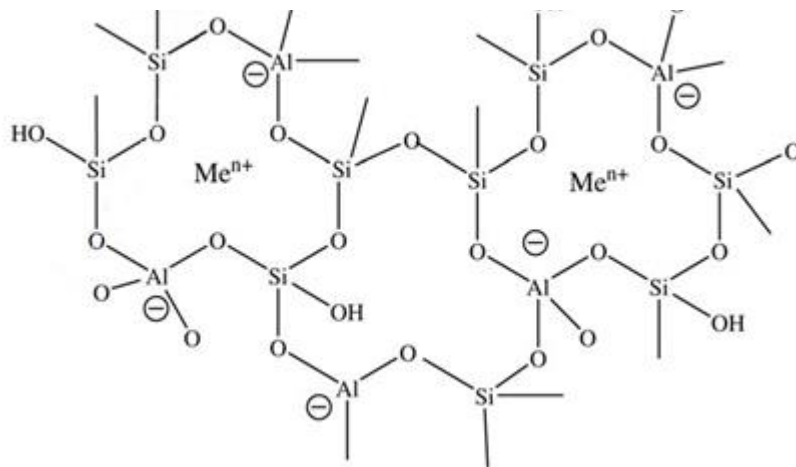
La enorme diversidad química y estructural de la familia de materiales denominados zeolitas no ha permitido brindar una definición completa y precisa sobre lo que son las zeolitas. Una definición un poco restringida y usada ampliamente en la comunidad de la mineralogía, corresponde a que estos materiales son un tipo de aluminosilicatos cristalinos con una estructura de red tetraédrica que encierra cavidades ocupadas por iones y moléculas de agua (Smith, 1988). Químicamente están compuestas por una disposición tetraédrica de cationes de silicio (Si^{4+}) y aluminio (Al^{3+}), rodeados por cuatro átomos de oxígeno (O^{2-}). Cada átomo de oxígeno en los enlaces Si-O y Al-O enlaza dos cationes y se comparte entre dos tetraedros (ver figura 1) (Armbruster & Gunter, 2001).

La sustitución de algunos iones Si^{4+} por iones Al^{3+} conlleva la creación de una carga neta negativa. Esta diferencia de carga se origina debido a las disparidades en la valencia entre los tetraedros $(\text{AlO}_4)^{5-}$ y $(\text{SiO}_4)^{4-}$, generalmente manifestándose en uno de los aniones de oxígeno que

se encuentran ligados a un catión de aluminio, como puede verse en la figura 2. Los sitios con carga negativa se compensan con la presencia de contraiones extrared como Na^+ , K^+ o Ca^{2+} , e incluso Li^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} y Ba^{2+} en algunos casos (Ver figura 2). Estos contraiones residen en la superficie interna de la zeolita, unidos a la estructura de aluminosilicatos mediante interacciones electrostáticas (Farkaš et al., 2005).

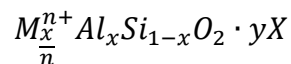
Figura 2.

Representación bidimensional de la estructura de una zeolita. Me^{n+} hace referencia a cationes extrared



Tomado de (Valdés et al., 2006).

La fórmula química simplificada de una zeolita se describe cómo:



Siendo M^{n+} los cationes extrared presentes en la zeolita, dónde “x” toma valores entre 0 y 0.5, y X representa las moléculas neutras que pueden ocupar las cavidades de las zeolitas. (Mafra et al., 2012).

Las zeolitas son materiales cristalinos microporosos ampliamente reconocidos por tener poros de tamaño molecular (5-12 Å o 0.5-1.2 nm) (Chester & Derouane, 2010). Entre las zeolitas más representativas se encuentran la zeolita A (LTA), las zeolitas X e Y (FAU), la ZSM-5 (MFI), la zeolita Beta (BEA) y la mordenita (MOR), cada una con características estructurales y aplicaciones específicas (Baerlocher et al., 2007).

La zeolita A (LTA) posee una estructura cúbica con cavidades esféricas interconectadas por ventanas de 8 anillos, con un diámetro aproximado de 4.1 Å. Esta configuración limita el acceso a moléculas pequeñas, lo que la hace ideal para aplicaciones como el intercambio iónico en detergentes y la purificación de agua. Su relación sílice-alúmina (Si/Al) cercana a 1 favorece una alta densidad de sitios catiónicos intercambiables (Baerlocher et al., 2007).

Por su parte, las zeolitas X e Y (FAU) comparten una estructura tipo faujasita, caracterizada por cavidades esféricas más grandes (~13 Å) conectadas por ventanas de 12 anillos (~7.4 Å). La diferencia principal entre ambas radica en su relación SiO₄/Al₂O₃. La zeolita X tiene una relación más baja, mientras que la Y presenta una relación más alta. Esta variación influye en su estabilidad térmica y acidez, siendo ampliamente utilizadas en procesos de craqueo catalítico y refinación de petróleo (Chester & Derouane, 2010).

La ZSM-5 (MFI) destaca por su estructura de canales sinusoidales interconectados, con diámetros de poro que oscilan entre 5.1 y 5.6 Å. Esta configuración le confiere una alta selectividad molecular, particularmente útil en reacciones como la isomerización de hidrocarburos y la conversión de metanol a olefinas. Su versatilidad la convierte en un catalizador clave en la industria química (Baerlocher et al., 2007).

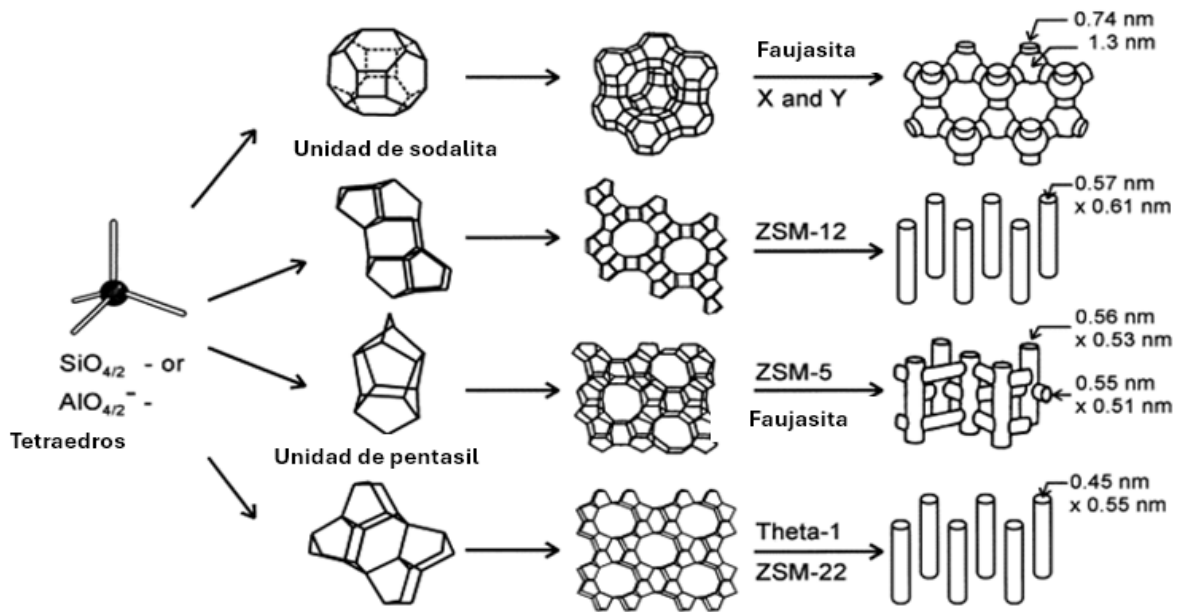
La zeolita Beta (BEA) presenta un sistema tridimensional de canales interconectados, con diámetros de ~6.6 Å x 6.7 Å. Esta estructura facilita la difusión de moléculas y el acceso a sitios

activos, lo que la hace eficiente en procesos de alquilación y síntesis de compuestos orgánicos. Su alta accesibilidad y estabilidad térmica son particularmente valoradas en aplicaciones catalíticas (Chester & Derouane, 2009).

Finalmente, la mordenita (MOR) se caracteriza por una estructura unidimensional con canales de $\sim 6.5\text{-}7.0$ Å de diámetro. Aunque su configuración limita la difusión de moléculas voluminosas, es altamente eficaz en la separación de gases y la purificación de hidrocarburos (Baerlocher et al., 2007).

Figura 3.

Estructuras de cuatro zeolitas seleccionadas (de arriba a abajo: faujasita o zeolitas X, Y; zeolita ZSM-12; zeolita ZSM-5 o silicalita-1; zeolita Theta-1 o ZSM-22) y sus sistemas de microporos y dimensiones.



Tomado de (Weitkamp, 2000)

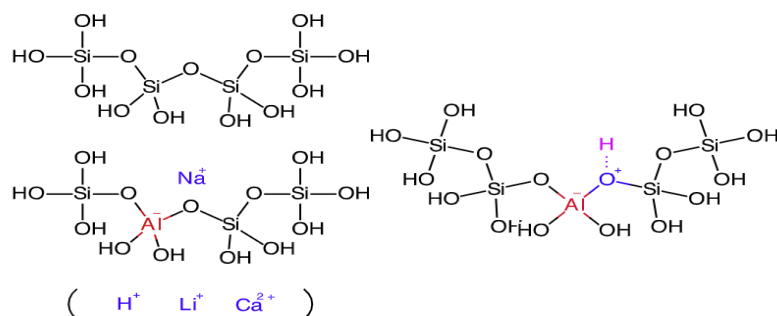
2.2.1 Intercambio iónico

El intercambio iónico es un proceso que implica el movimiento de iones entre una fase líquida y una sólida. En la fase sólida, la carga de los iones es neutralizada por contraiones de carga opuesta. Esto ocurre debido a diferencias en la concentración de iones entre las fases. Aunque las diferencias de concentración se igualarían por difusión, la carga eléctrica de los iones impide este proceso. Esto genera un equilibrio en el que las fuerzas eléctricas dentro del sólido contrarrestan la tendencia a igualar las concentraciones (Inglezakis, 2005).

Esta propiedad en las zeolitas es atribuida a la carga negativa que se forma en la zeolita de debido a la sustitución isomórfica de un catión tetravalente como el Si^{4+} por un catión de valencia más baja como el Al^{3+} . Esta neutralizada por cationes extrared presentes en las cavidades de las zeolitas (Townsend & Coker, 2001). Los cationes extrared tienen un papel fundamental en la determinación de las características y el rendimiento catalítico de las zeolitas en la industria, dependiendo de aspectos como su composición química, concentración, distribución y posición (Lee et al., 2002).

Figura 4.

Esquema simplificado de una zeolita y posición de cationes extrared



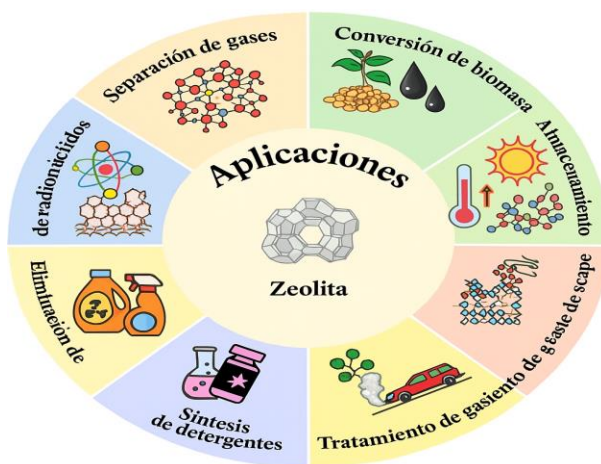
Tomado de (Sandoval Díaz et al., 2015).

2.2.2 Principales aplicaciones de las zeolitas

Estos aluminosilicatos cristalinos son ampliamente reconocidos en la industria debido a su carácter ácido y su estabilidad frente a condiciones hidrotérmicas. Estas características hacen que las zeolitas sean extremadamente versátiles y valiosas en una variedad de aplicaciones industriales. Una de las áreas clave en las que se utilizan las zeolitas es como catalizadores heterogéneos. Por ejemplo, se emplean en la refinación del petróleo, donde participan en procesos como la Fluid Catalytic Cracking (FCC), que es esencial para la producción de una amplia gama de productos petrolíferos. Además, las zeolitas se utilizan en la conversión de metanol a olefinas, un proceso fundamental en la industria química para la producción de materiales plásticos y combustibles sintéticos (Trigueiro et al., 2002; Mravec et al., 2005).

Otro campo importante de aplicación de las zeolitas es en la purificación de agua y la separación de gases y líquidos. Debido a su estructura porosa única, las zeolitas actúan como tamices moleculares, permitiendo la eliminación selectiva de contaminantes y la separación de componentes en mezclas gaseosas y líquidas (Krstić, 2021b).

las zeolitas desempeñan también un papel importante en la producción de energía. Se han llevado a cabo investigaciones para explorar cómo las propiedades únicas de las zeolitas, como su capacidad para atrapar moléculas de agua o electrolitos en sus poros, pueden aprovecharse para generar energía mecánica bajo presión. Este enfoque innovador tiene el potencial de abrir nuevas oportunidades en el campo de la energía renovable (Salahudeen, 2022).

Figura 5.*Aplicaciones de las zeolitas.*

Tomado de (Naderi et al., 2024)

2.3 Espectroscopía atómica de plasma acoplado inductivamente

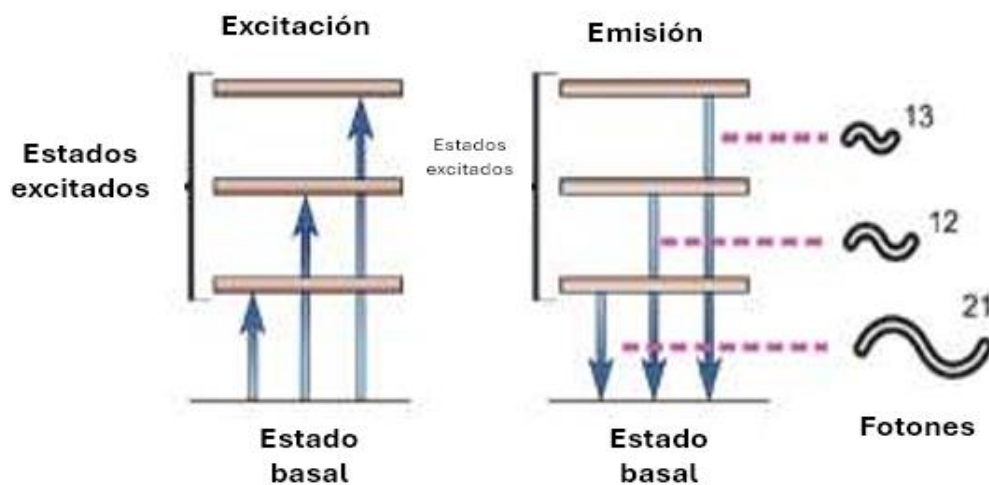
2.3.1 Espectroscopía de emisión atómica

La emisión atómica es un fenómeno que ocurre cuando los átomos, al encontrarse en un estado excitado, emiten radiación electromagnética en forma de luz al regresar a estados de menor energía. Según el modelo atómico de Borh, la energía absorbida para elevar un electrón a un estado electrónico más alto (orbital superior) y la energía emitida cuando el electrón desciende a un estado electrónico más bajo, se manifiestan en forma de fotones (ver figura 5) (McHale, 2017). Los electrones, que existen en niveles de energía dentro de un átomo, ocupan orbitales atómicos que están cuantizados, es decir, existen en valores definidos en lugar de ser continuos. Estos electrones pueden moverse entre diferentes estados electrónicos, pero para hacerlo deben absorber o emitir energía igual a la diferencia entre los niveles de energía cuantizados del átomo (Thakur, 2007).

Debido a que cada elemento químico tiene un número único de electrones, los átomos absorben y liberan energía en patrones distintivos, este proceso genera un espectro de líneas específico para cada elemento. La identificación y el análisis de estos espectros permiten determinar cualitativa y cuantitativamente los elementos presentes en una muestra, una técnica comúnmente utilizada en espectroscopía atómica. (McHale, 2017). Los átomos presentes en ella son excitados utilizando una fuente de energía externa. Esta excitación puede lograrse mediante una variedad de técnicas, como una llama, un arco eléctrico, un plasma de acoplamiento inductivo (ICP) o un láser (Lajunen, 1992).

Figura 5.

Diagrama simplificado del funcionamiento de la emisión atómica



Tomado de (*What is Atomic Spectroscopy of Elements?* - Oxford Instruments. (s. f.). <https://andor.oxinst.com/learning/view/article/atomic-spectroscopy>)

2.3.2 Espectroscopía con fuente de emisión de plasma

Estas técnicas emplean un plasma como fuente de excitación para los átomos presentes en la muestra. El plasma es un estado de la materia que se forma cuando un gas recibe suficiente energía para ionizar sus átomos o moléculas, separando los electrones de los núcleos atómicos. Este estado se caracteriza por una mezcla de partículas cargadas, como cationes y electrones libres, que exhiben una conductividad eléctrica notable. La abundante presencia de cationes y electrones asegura que la carga neta del plasma permanezca neutra (Bonizzoni & Vassallo, 2002). La ionización del gas se produce a altas temperaturas o bajo la influencia de fuertes campos eléctricos o magnéticos. Esta ionización es responsable de las propiedades únicas del plasma, como su capacidad para conducir electricidad y generar campos magnéticos.

El plasma de argón, comúnmente utilizado debido a su inercia química y su capacidad para ionizarse fácilmente bajo la influencia de un campo eléctrico o magnético, este plasma tiene la capacidad de captar la cantidad necesaria de energía de una fuente externa para mantener la temperatura a un nivel que garantiza la continua ionización, lo que asegura su estabilidad. Este plasma puede alcanzar temperaturas extremadamente altas, llegando incluso a los 10,000 K. Se identifican tres tipos predominantes de plasmas de alta temperatura: el plasma acoplado por inducción, el plasma de corriente continua y el plasma inducido por microondas. (Skoog et al., 2008).

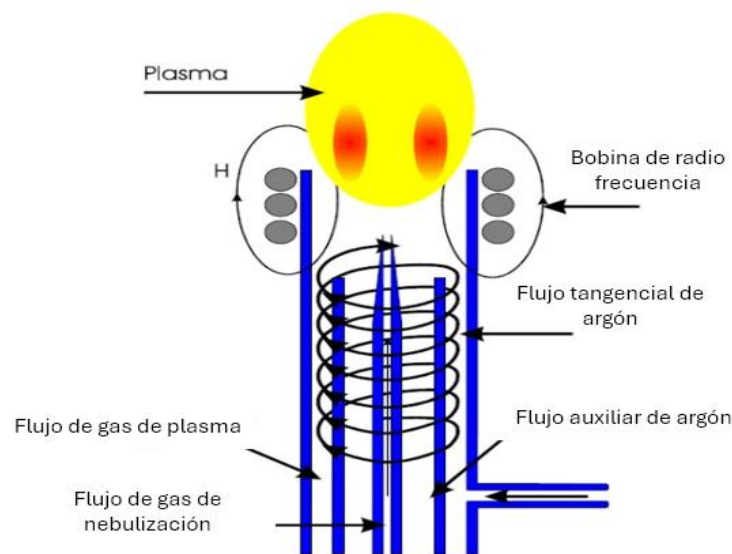
2.3.3 Generación del plasma acoplado inductivamente

El plasma se inicia con la introducción de un gas inerte, generalmente argón, en una antorcha de plasma compuesta por tres tubos concéntricos de cuarzo. Una bobina de inducción,

situada alrededor del tubo exterior, genera un campo magnético de alta frecuencia (27-56 MHz) aplicando una corriente eléctrica alterna, con una potencia de 0.5 a 1.5 kW (Khan et al., 2021). Este campo magnético induce corrientes eléctricas dentro del gas argón, calentándolo hasta convertirlo en un plasma altamente ionizado. Las corrientes inducidas proporcionan la energía suficiente para ionizar los átomos de argón, separando los electrones de los núcleos atómicos y formando una mezcla de iones positivos (Ar^+) y electrones libres. Este proceso da lugar al plasma, alcanzando temperaturas de 7000 a 10,000 K (Dean, 2005). En la siguiente figura se muestra un esquema de una antorcha de plasma.

Figura 6.

Esquema de una antorcha de ICP



Tomado de (Manning & Grow, 1997)

Para iniciar el plasma, primero se apaga el flujo de gas portador y se añade momentáneamente una chispa desde una bobina de Tesla, que está unida al exterior de la antorcha de plasma por un trozo de cable de cobre, actuando como fuente inicial de electrones que ioniza el gas argón y establece el plasma. Una vez encendido, el plasma se auto sustenta mediante la

continua ionización del gas argón, con el flujo de gas manteniendo el plasma y creando un ambiente de alta temperatura. El campo magnético oscilante generado por la bobina de inducción no solo inicia la ionización del argón, sino que también mantiene el plasma estable y caliente. La alta temperatura del plasma es crucial para la excitación eficiente de los átomos presentes en la muestra. El flujo de argón se ajusta para estabilizar el plasma, manteniendo su forma y temperatura, y se puede usar gas de enfriamiento adicional para proteger la antorcha y el sistema del exceso de calor (Hill, 2007; Dean, 2005)

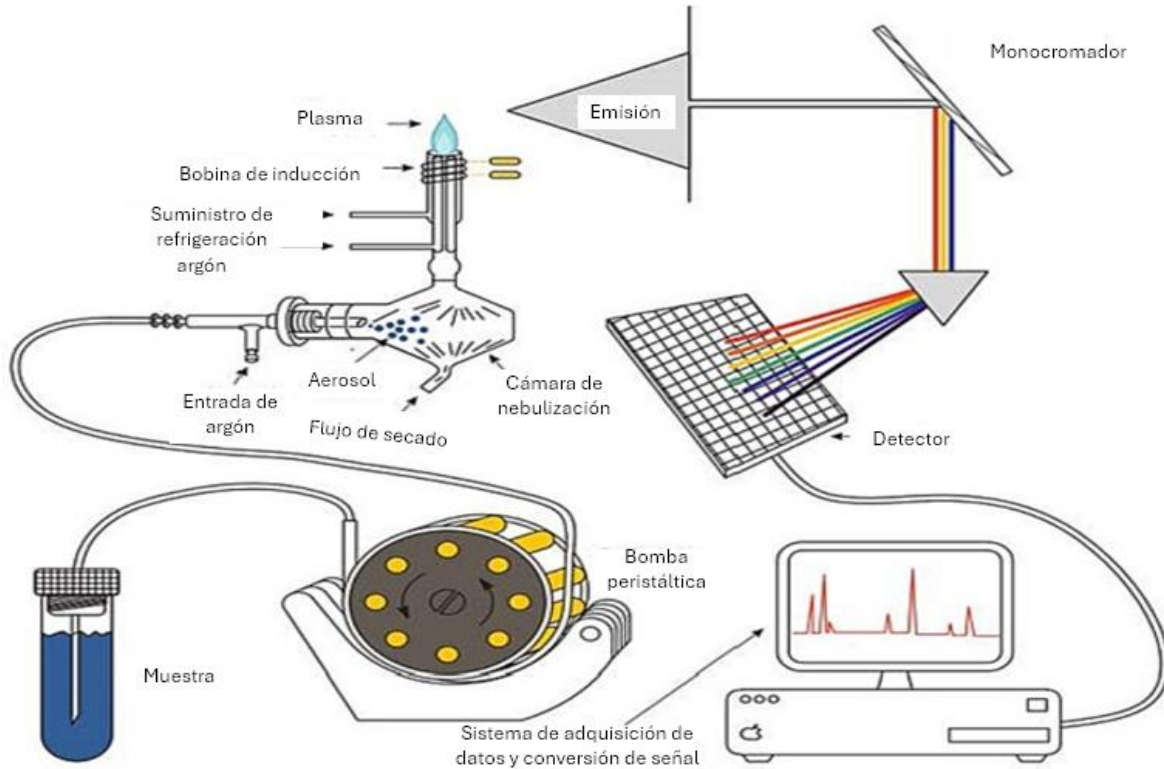
2.3.4 Funcionamiento de ICP-OES

La muestra, una vez tratada y en estado líquido, es transportada por una bomba peristáltica, una bomba mecánica que mueve fluidos comprimiendo y descomprimiendo de manera discontinua una manguera flexible, hacia un sistema nebulizador donde se convierte en aerosol mediante gas argón, como es mostrado en la figura 7. Este aerosol se dirige luego a una zona de ionización, siendo esta la antorcha de plasma, donde se genera un plasma al exponer un flujo de gas argón a un campo magnético oscilante inducido por una corriente elevada, logrando temperaturas internas de hasta 8000 K (Skoog et al., 2008).

En las condiciones a anteriormente mencionadas, los átomos de la muestra son ionizados o excitados y, al volver a su estado fundamental, emiten una longitud de onda característica para cada elemento. La radiación emitida es luego dirigida a un sistema óptico que separa la radiación según su longitud de onda. Seguidamente, un detector mide la intensidad de cada radiación, estableciendo una relación entre esta intensidad y la concentración de cada elemento (Jiménez Heinert et al., 2020).

Figura 7.

Principales componentes en un sistema ICP-OES



Tomado de (Manning & Grow, 1997)

2.3.5 Nebulizadores

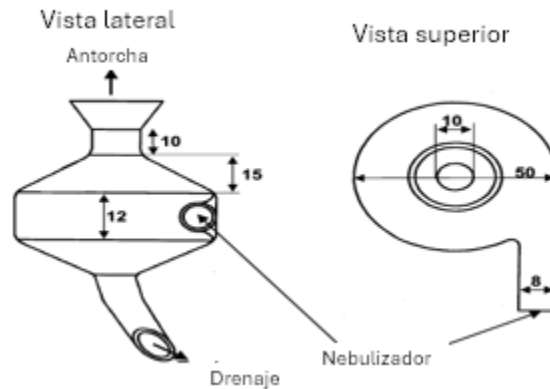
El nebulizador tiene como función principal convertir una corriente de muestra líquida en una fina niebla de gotas. Las gotas más grandes se eliminan como residuos, mientras que las más pequeñas son capturadas por el flujo de gas del nebulizador y transportadas al plasma. La eficacia del transporte varía según el tipo de nebulizador y la cámara de nebulización utilizados, generalmente siendo del 1 al 2% para muestras acuosas y algo mayor para disolventes orgánicos. Sin embargo, un exceso de disolvente en el plasma puede causar inestabilidad y posibles apagones.

Además, la cámara de nebulización tiene la función de amortiguar cualquier ruido generado por la introducción de la muestra mediante una bomba peristáltica (Hill, 2007).

Uno de los nebulizadores más utilizados en sistemas de emisión atómica son las cámaras de nebulización ciclónicas, que funcionan generando un flujo de gas que arrastra la muestra líquida a través de una cámara en espiral (ver figura 7). Este flujo de gas giratorio crea fuerzas centrífugas que separan las gotas de líquido de diferentes tamaños según su masa, permitiendo la recolección selectiva de las partículas más finas en la salida de la cámara. Este proceso facilita la producción de una neblina de partículas de tamaño uniforme y proporciona una alta eficiencia de nebulización (Dean, 2005).

Figura 8.

Diagrama de una cámara de nebulización ciclónica



Tomado de (Schaldach et al., 2002)

2.4 Evaluación de método analíticos

La evaluación y validación de métodos analíticos es una actividad esencial para garantizar la fiabilidad y adecuación de los resultados obtenidos, considerando las particularidades y

condiciones específicas de cada laboratorio, con el fin de cumplir los objetivos preestablecidos (Ahumada et al., 2023).

Los métodos analíticos que no han sido estandarizados, los nuevos métodos desarrollados a partir de la investigación y aquellos métodos estandarizados que han sufrido modificaciones significativas se someten a un proceso riguroso de validación. Este proceso tiene como objetivo determinar, mediante fundamentos estadísticos, la idoneidad del método para su uso previsto. La validación se lleva a cabo de manera sistemática, consistente, trazable, organizada y fiable, siguiendo las directrices establecidas en la Norma ISO/IEC 17025 (2017).

Los métodos se evalúan bajo parámetros de validación, características específicas que determinan la idoneidad y desempeño de los métodos. Dentro de estos parámetros se encuentran, selectividad, linealidad, exactitud, precisión, límite de detección, límite de cuantificación, entre otros.

2.4.1 Linealidad

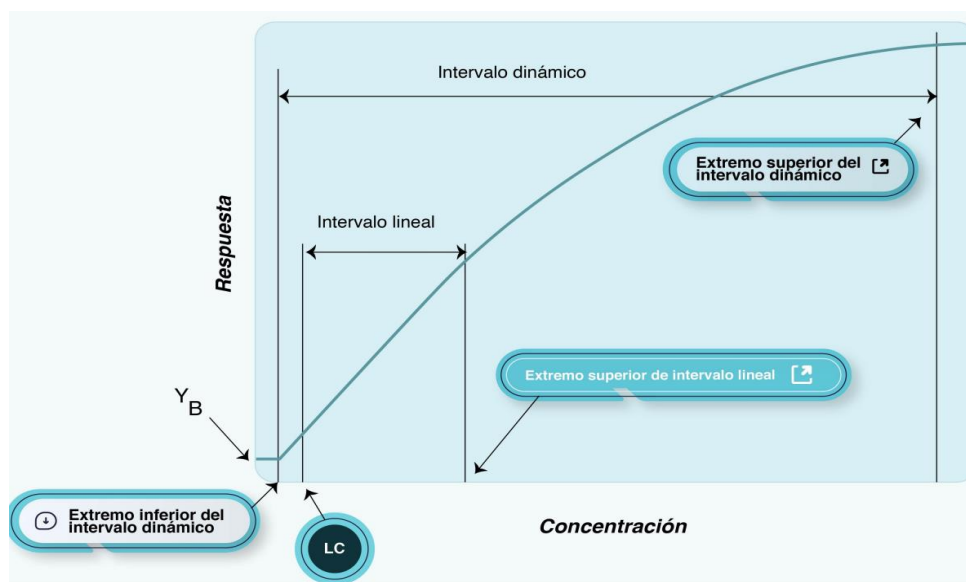
En la aplicación de métodos analíticos, resulta fundamental comprender el comportamiento de la señal analítica frente a distintas concentraciones del analito. Los métodos analíticos instrumentales se caracterizan por un intervalo dinámico que varía según las condiciones específicas del laboratorio. Este intervalo determina el rango de concentraciones en el que el método ofrece una respuesta proporcional al aumento de la concentración del analito hasta alcanzar la saturación del detector (Ahumada et al., 2023). Dentro de este intervalo, se encuentra el rango lineal, donde la respuesta del detector es directamente proporcional a la concentración del analito, permitiendo ajustes mediante un modelo de regresión lineal (ver figura 9) (AEFI, 2001; Chikanbanjar et al., 2020; Crubellati et al., 2009).

El rango lineal incluye el rango de trabajo, que abarca las concentraciones en las cuales los analitos proporcionan resultados altamente precisos y confiables para cumplir con los objetivos analíticos deseados.

El estudio de la linealidad de los métodos analíticos no se limita a la creación de un gráfico y su evaluación visual; también requiere un análisis estadístico exhaustivo. Es esencial considerar elementos clave como la pendiente y el intercepto de la línea de regresión. Además, es fundamental evaluar el coeficiente de correlación (r), que debe ser igual o superior a 0,995 para ser considerado aceptable. El análisis estadístico también incluye la verificación de la homogeneidad de la varianza, la realización de un análisis de varianza (ANOVA), y la aplicación de pruebas de linealidad y proporcionalidad (AEFI, 2001).

Figura 9.

Representación del intervalo lineal y el intervalo dinámico.



Tomado de (Ahumada et al., 2023)

2.4.2 Límite de detección del método (LDM)

Se define como la concentración mínima de un analito que produce una señal significativamente diferente del blanco analítico, con cierto nivel dado de certeza. (Chikanbanjar et al., 2020; Shabir, 2003). Este parámetro es especialmente importante porque además de dar una medida de la sensibilidad, este influye en la eficiencia al determinar analitos a nivel de trazas.

Existe mucha literatura sobre el cálculo de este parámetro, sin embargo, el método dado por la IUPAC es uno de los más implementados (IUPAC, 2014). Este el cálculo del promedio de la medición de los blancos (\hat{y}_{bl}) y la desviación estándar correspondiente (S_{bl}), la pendiente de la curva de calibración relacionada (m), de tal manera que el límite de detección en métodos que no tienen corrección de blanco viene dado por:

$$LDM = \frac{\hat{y}_{bl} + 3 \times S_{bl}}{m} \quad (2)$$

Para los métodos en dónde se realiza la corrección de blanco, se tiene que el límite de detección viene dado por:

$$LDM = \frac{3 \times S_{bl}}{m} \quad (3)$$

2.4.3 Límite de cuantificación del método (LCM)

El límite de cuantificación es un parámetro crítico en los métodos analíticos instrumentales, ya que representa la menor concentración de un analito que puede cuantificarse con precisión y exactitud en condiciones específicas del laboratorio (Perelonia et al., 2021). El cálculo de este parámetro de manera similar que el límite de detección, sin embargo, propone que en el cálculo se multiplique por un factor de cobertura más amplio, normalmente este es diez (Eurolab España et al., 2016). Por lo que el límite de cuantificación cuando no se realiza corrección de blanco está dado por:

$$LCM = \frac{\hat{y}_{bl} + 10 \times S_{bl}}{m} \quad (4)$$

Cuando el método incluye una corrección de blanco se tiene que el límite de cuantificación viene dado por:

$$LDM = \frac{10 \times S_{bl}}{m} \quad (5)$$

2.4.4 Exactitud

La organización internacional de normalización, por sus siglas en inglés ISO, define la exactitud como la proximidad del resultado de una medición al valor de referencia aceptado. En el contexto de una serie de resultados de prueba, la exactitud implica la combinación de componentes aleatorios y errores sistemáticos, también conocidos como sesgos (Norma ISO 3534-1, 2006).

La exactitud se evalúa considerando tanto los efectos sistemáticos como los aleatorios en los resultados obtenidos mediante una serie de mediciones. Los efectos sistemáticos, o sesgos, pueden causar que los resultados se desvíen consistentemente en una dirección específica en comparación con el valor de referencia aceptado. Por otro lado, los componentes aleatorios introducen variabilidad en los resultados de las mediciones, que puede deberse a fluctuaciones inherentes en el proceso de medición o a factores externos. Para describir y evaluar la exactitud, se utilizan dos indicadores de rendimiento: veracidad y precisión (Ahumada et al., 2023).

2.4.4.1 Veracidad

El comité conjunto de guías metrologías, por sus siglas en inglés, JCGM, define la veracidad como la proximidad entre la media de un número infinito de mediciones de valores repetidos y un valor de referencia. Un método analítico se considera veraz cuando esta diferencia es mínima, lo que indica que el método proporciona resultados que están cerca del valor verdadero. Esta definición implica que, en la práctica, la estimación de este parámetro es una tarea imposible

de realizar, ya que un número no puede llevarse a cabo un número infinito de mediciones. La veracidad, en términos prácticos, se expresa en términos de sesgo y recuperación. (JCGM, 2012).

En química analítica, el sesgo se define como la discrepancia entre el valor medido y un valor de referencia aceptado, lo que indica una desviación sistemática. El sesgo está dado por:

$$Sesgo = \hat{x}_i - x_{referencia} \quad (6)$$

Es importante destacar que, para medir el sesgo de manera válida, es necesario contar con un Material de Referencia Certificado (MRC), el cual debe estar completamente caracterizado, ser suficientemente estable, homogéneo y poseer una trazabilidad metrológica registrada (Ahumada et al., 2023).

Si no es posible acceder a MRC, la alternativa para evaluar la veracidad consiste en realizar ensayos de recuperación. La recuperación hace referencia a la relación entre una cantidad medida de analito y una cantidad añadida a la muestra, expresada como porcentaje.

Si se cuenta con un blanco de muestra, una muestra la cual da una respuesta por debajo del límite de detección, la recuperación viene dada por:

$$\%R = \frac{Cantidad\ medida}{Cantidad\ adicionada} \cdot 100 \quad (7)$$

Cuando no se dispone de un blanco de muestra se mide una porción de la muestra original. Luego, a otra porción de la misma muestra se le agrega una cantidad conocida del analito y finalmente, el porcentaje de recuperación está dado por:

$$\%R = \frac{Cantidad\ medida - Cantidad\ natural}{Cantidad\ adicionada} \cdot 100 \quad (8)$$

La determinación del criterio de aceptabilidad de los porcentajes de recuperación puede hacerse a través del empleo de guías o regulación de por entidades reconocidas, a continuación, se muestra una tabla con por los valores aceptados por algunas de estas entidades.

Tabla 1.

Criterios de aceptación sugeridos en guías de validación de métodos

Concentración en porcentaje %	Porcentaje de recuperación esperado		
	CODEX	AOAC	AEFI
100-10	98% - 102%	98%-102%	98%-102%
<10	97% - 103%		
<1	97% - 103%	97%-103%	97%-103%
<0.1		95%-105%	95%-105%
<0,01	90%-107%	90%-107%	90%-107%
<0,001	80%-110%	80%-110%	80%-110%

Tomado de (Ahumada et al., 2023).

2.4.4.2 Precisión

La precisión, conforme a la definición de EURACHEM, implica el grado de acuerdo entre mediciones repetidas de un analito en un mismo ensayo, siguiendo un procedimiento experimental bajo condiciones fijadas. Se suele expresar como el coeficiente de variación (CV), representando una medida de dispersión.

Este nivel de precisión se encuentra determinado únicamente por la distribución de errores aleatorios, no siendo necesario conocer el valor verdadero o de referencia de la muestra o ítem en

cuestión. Sin embargo, la precisión está sujeta a la influencia de la concentración del analito, por lo que es esencial evaluarla en todos los puntos del rango de trabajo, incluyendo al menos dos puntos extremos. Según las recomendaciones de Magnusson y Örnemark (2014), se aconseja llevar a cabo un mínimo de 10 repeticiones para cada concentración. No obstante, en ciertos casos, se sugiere que el estudio de precisión considere la máxima variación que el método validado puede tolerar, lo cual podría demandar un mayor número de repeticiones.

La selección de un criterio de aceptación para el nivel de precisión puede ser establecido a través de la regulación o de los criterios aceptados por la comunidad científica, por ejemplo.

Tabla 2.

Coefficientes de variación aceptables en función de la concentración del analito

Analito	Fración másica	Unidad	CV aceptable (%)
100	1	100%	1.3
10	10 ⁻¹	10%	1.9
1	10 ⁻²	1%	2.7
0.1	10 ⁻³	0.1%	3.7
0.01	10 ⁻⁴	100 ppm (mg/Kg)	5.3
0.001	10 ⁻⁵	10 ppm (mg/Kg)	7.3
0.0001	10 ⁻⁶	1 ppm (mg/Kg)	11.0
0.00001	10 ⁻⁷	100 ppb (µg/Kg)	15.0
0.000001	10 ⁻⁸	10 ppb (µg/Kg)	21.0
0.0000001	10 ⁻⁹	1 ppb (µg/Kg)	30.0

Tomado de (AOAC, 2012)

3. Metodología

3.1 Equipos, reactivos y materiales

Se utilizó de un equipo ICP-OES Avio 220 max (por PerkinElmer, Inc) acoplado a un sistema automuestrador del mismo fabricante, un equipo de digestión asistida por microondas Multiwave GO Plus (por Anton Paar GmbH), un equipo de absorción atómica Thermo Solaar S4 (Thermo Fisher Scientific Inc), un equipo de micro fluorescencia de rayos X S2 Picofox (por Bruker Corporation) y una balanza analítica.

3.2 Muestras

Se usaron zeolitas, aluminosilicatos cristalinos, como muestras de estudios para este trabajo. Las muestras fueron adquiridas por *international zeolite inc*, se usaron zeolitas no intercambiadas y zeolitas intercambiadas con sodio, litio y cadmio, la siguiente tabla resumen todas las muestras estudiadas.

Tabla 3.

Muestras de zeolitas usadas y sus características

Muestras Referencia	Características				
	Familia	Identificación	Relación SiO ₂ /AL ₂ O ₃	Porcentaje de sodio (Na ₂ O)	Intercambio
CBV 600	FAU	M1	5.2	0.20	No aplica
CBV 10A	MOR	M2	13	6.5	No aplica
CBV 2314	MFI	M3	23	0.05	No aplica
CBV 400	FAU	M4	5.1	2.8	No aplica
PATRÓN	FAU	M5	30	-	No aplica
CBV 600	FAU	M6	5.2	0.20	Cd, Li y Na
CBV 10A	MOR	M7	13	6.5	Li y Na
CBV 2314	MFI	M8	23	0.05	Li y Na
CBV 400	FAU	M9	5.1	2.8	Cd
CBV 760	FAU	M10	60	0.03	Cd

3.3 Intercambio de zeolitas

El intercambio iónico se realizó mediante de un reflujo a 95 °C, bajo agitación constante por un periodo de 12 h. Se emplearon soluciones a 1 M de Nitrato de Litio preparado a partir de Carbonato de Litio (Li_2CO_3 ; Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$), 1 M de Sodio preparado a partir de Nitrato de Sodio (NaNO_3 ; Sigma-Aldrich, $\geq 99.5\%$) y 1 M de Cadmio preparado a partir de Acetato de Cadmio, con agua tipo I. Se usó una relación solución-zeolita 50 mL/g, posterior al reflujo, las muestras fueron dispuestas en tubos falcón de 25 mL y fueron centrifugadas a 800 RPM. Se retiró el sobrenadante para conservar únicamente el sólido en el fondo, se lavó el sólido con agua tipo I y se repitió el mismo proceso 4 veces. Finalmente, las muestras fueron secadas a 120 °C en un horno por 48 horas para remover el exceso de agua.

3.4 Digestión asistida por microondas

Se tomó alrededor de 0.1 g de cada muestra de zeolita, tanto intercambiadas como zeolitas sin intercambiar, y se dispuso dentro de recipientes de teflón aptos para digestión en microondas, posterior a esto, se adicionó dentro del recipiente 1 ± 0.1 mL de ácido nítrico concentrado (HNO_3) 65%, 3 ± 0.1 mL de ácido clorhídrico (HCl) 37% y 0.50 mL de ácido fluorhídrico (HF) al 48%, los recipientes cerrados y con las muestras dentro fueron dispuestos en el sistema de digestión asistida por micro ondas.

El programa de calentamiento consistió en un aumento inicial de la temperatura a 150 °C en 12 minutos y se mantuvo a 150 °C por 5 minutos. Una vez finalizado el programa de digestión y cuando las muestras alcanzaron la temperatura ambiente, se adicionará 0.05 g de ácido bórico en el recipiente de teflón y finalmente, se trasvasaron a balones de 50 mL y se aforó con agua tipo I.

3.5 Análisis cualitativo preliminar

Se preparó 0.1 g de zeolita patrón de la manera descrita en el numeral 3.5, antes de iniciar la digestión se añadió un volumen conocido de patrón de Cadmio, Litio y Sodio para obtener 1 mg/L de cada elemento. La muestra fue aforada a 50 mL y posteriormente fue diluida con factor 1:50. Se analizó mediante ICP-OES en modo cualitativo.

3.6 Preparación de las curvas de calibración

Las curvas fueron preparadas en dos grupos, un grupo conteniendo al Silicio y el Aluminio y otro grupo conteniendo al Cadmio, el Litio y el Sodio. Ambas curvas fueron preparadas a partir de patrones mono elementales de 1000 mg/L de cada elemento, todos los puntos fueron preparados en balones aforados de 25 mL.

3.7 Linealidad

Para la evaluación de la linealidad se midieron patrones de calibración por triplicado en un rango de 0.1-150 mg/L para el Silicio y el Aluminio y un rango entre 0.01 y 120 mg/L para Sodio, Litio y Cadmio. Todas a partir de soluciones estándar mono elementales de cada elemento.

3.8 Límite de detección del método (LDM)

Se realizaron 10 medidas de un blanco de muestra en una sola corrida y se calculó usando la ecuación 2.

3.9 Límite de cuantificación del método (LCM)

Se realizaron 10 medidas de un blanco de muestra en una sola corrida y se calculó usando la ecuación 4.

3.10 Veracidad

La veracidad se determinó mediante la recuperación. Un patrón de zeolita se enriqueció antes del proceso de digestión con una cantidad conocida del analito. Se evaluó cada analito por triplicado, utilizando concentraciones a un nivel bajo, medio y alto.

3.11 Precisión

La precisión fue determinada mediante la repetición de las mediciones de patrón de zeolita adicionada. Se calculó la desviación estándar de las mediciones repetidas para cada muestra y se expresó como el porcentaje del coeficiente de variación (%CV).

3.12 Determinación de aluminio, cadmio, litio, silicio y sodio

Se realizaron análisis en todas las muestras de zeolita registradas en la tabla 3, tanto en las que fueron sometidas a intercambio como en las que no lo fueron, bajo las condiciones establecidas previamente. Para determinar la concentración del catión intercambiado en cada zeolita, se calculó la diferencia entre la concentración total de catión en la zeolita intercambiada y la concentración en la zeolita no intercambiada. Esta diferencia se derivó de los resultados obtenidos mediante la curva de calibración correspondiente para cada muestra.

3.13 Determinación por medio de espectroscopía de absorción atómica de llama (FAA)

Se analizaron las muestras registradas en la tabla 3 por absorción atómica, haciendo uso de un equipo THERMO SOLAAR S4, se llevó a cabo el mismo proceso de preparación descrito en la sesión 3.4, este proceso incluyó la digestión asistida por microondas bajo condiciones idénticas. Se elaboraron curvas de calibración para cada analito, y se determinó la concentración correspondiente a cada uno. Las mediciones del sodio se realizaron a una longitud de onda de 589.59 nm, las del litio a 670.79 nm y las del cadmio a 441.56 nm.

3.14 Determinación por medio de micro fluorescencia de rayos X

El análisis se realizó mediante la preparación de una suspensión de cada muestra. Se pesaron aproximadamente 50 mg de zeolita en un tubo Eppendorf de 5 mL, al cual se añadieron 2.5 mL de una solución acuosa de Triton X-100 al 1%. Posteriormente, se agregó un volumen de un patrón de concentración conocida, asegurando que no hubiera interferencias con los analitos de interés. La mezcla se homogenizó en un vortex, y se depositaron 10 μ L de la suspensión sobre un disco de polimetilmetacrilato. La suspensión se dejó secar en el disco antes de proceder al análisis, que se llevó a cabo utilizando un equipo BRUKER, modelo S2 PICOFOXTM.

4. Resultados y discusión

Los parámetros de operación del equipo de ICP-OES se determinaron mediante la variación individual de parámetros como el flujo de argón para el plasma, flujo de argón del nebulizador, el flujo de argón auxiliar y la energía de la bobina de radiofrecuencia (RF), evaluando su efecto sobre la intensidad de la línea de emisión de sodio a 589.592 nm, se seleccionó el valor que

proporcionó la mayor intensidad sobre la línea de emisión, para este objetivo se utilizó una solución estándar de sodio 1 mg/L. La siguiente tabla muestra el valor de estos parámetros.

Tabla 4.

Parámetros de funcionamiento del sistema ICP-OES

Parámetro	Valor
Flujo de Argón para plasma	10 L/s
Flujo de Argón del nebulizador	0.55 L/min
Velocidad de la bomba peristáltica	50 rpm
Flujo de Argón auxiliar	0.2 L/min
Potencia de la bobina de RF	1500 watts
Modo de visión	Axial/radial

4.1 Análisis cualitativo

El análisis elemental de la zeolita patrón reveló la presencia de varios analitos, además de los esperados: aluminio, cadmio, litio, silicio y sodio. Este análisis se llevó a cabo con una corrección de blanco. Con el fin de evitar interferencias derivadas del proceso de preparación de las muestras, se preparó un blanco de muestra, en donde se preparó agua desionizada de la misma manera en la que se prepararon las zeolitas, y se restó el valor correspondiente del resto de los datos. La siguiente tabla muestra los elementos encontrados y su intensidad relativa (ver anexos para observar los espectros de cada analito)

Tabla 5.

Resultados del análisis elemental a la zeolita patrón M9

Elemento	Longitud de onda (nm)	Intensidad	Modo de visión	FWHM (nm)
Al	396.153	10000.567	Radial	0.020
Ca	317.933	7914.228	Radial	0.010

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALUMINOSILICATOS

Cd	228.802	10925.208	Axial	0.010
Cu	327.393	No detectado	Axial	No aplica
Fe	238.204	2034.098	Radial	0.010
K	766.409	55711.245	Radial	0.022
Li	670.784	28374.585	Axial	0.038
Mg	285.213	3314.096	Radial	0.010
Na	589.592	56853.434	Radial	0.020
Pb	220.353	No detectado	Axial	No aplica
Si	251.611	18221.056	Radial	0.010
Sr	407.771	8258.045	Axial	0.020
Zn	206.200	112.271	Axial	0.010

Al observar los espectros obtenidos para el aluminio y el silicio, presentados en las figuras 10 y 11, se muestra que las señales no presentan interferencias espectrales apreciables, ambas bandas se muestran bien resueltas, además, en ambos analitos, la anchura a la altura media (FWHM, por sus siglas en inglés) es muy pequeña, siendo 0.02 nm para el aluminio y 0.01 nm para el silicio. Esto demuestra un nivel de resolución bastante alto, por lo que estas señales, obtenidas bajo las condiciones registradas en la tabla 4, son excelentes candidatos para llevar a cabo análisis cuantitativos de estos elementos en aluminosilicatos.

Figura 10.

Espectro de emisión del Aluminio de la zeolita patrón M9 en 396.153 nm.

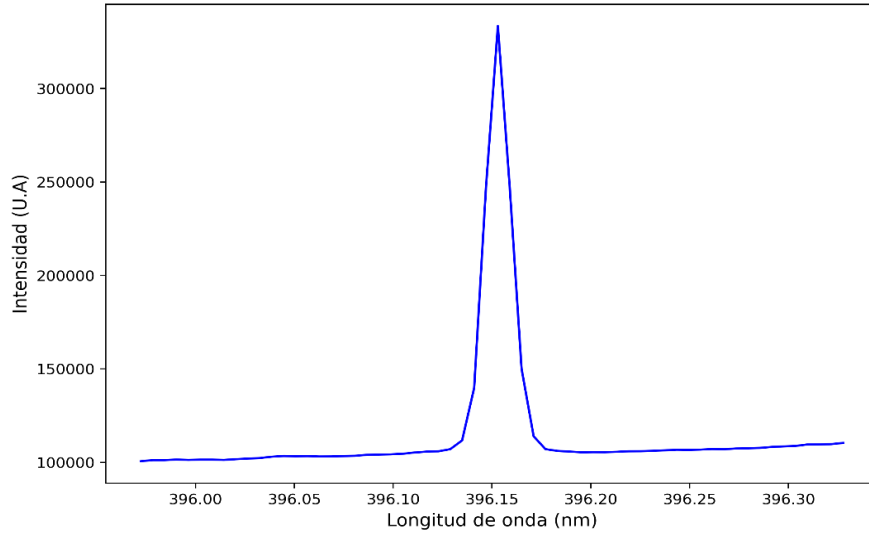
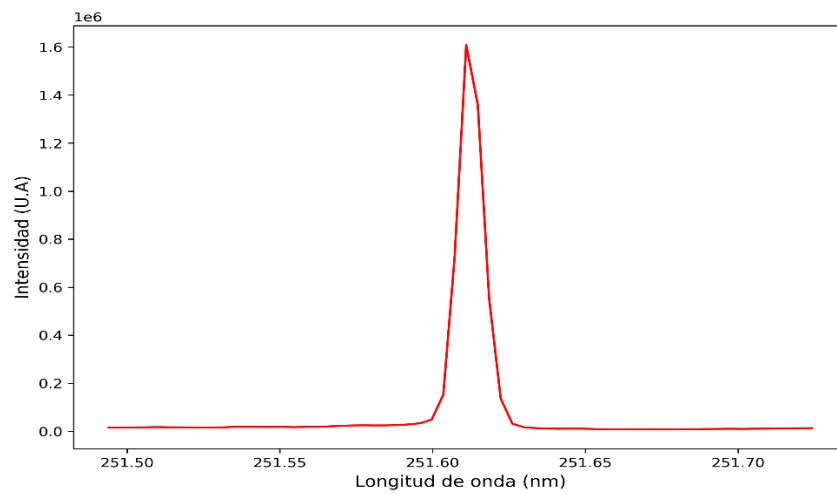


Figura 11.

Espectro de emisión del Silicio de la zeolita patrón M9 en 259.611nm



Al igual que los espectros para silicio y aluminio, los espectros obtenidos para cadmio, litio, y sodio, ver figura 12, 13 y 14, muestran también un nivel de resolución bastante alto y no se muestran interferencias apreciables, por lo que las señales reportadas en la tabla 4 para cada uno

de estos analitos, son también excelentes candidatos para la realización de análisis cuantitativos en sólidos a base de silicio y aluminio.

Figura 12.

Espectro de emisión del cadmio de la zeolita patrón M9 en 228.802 nm

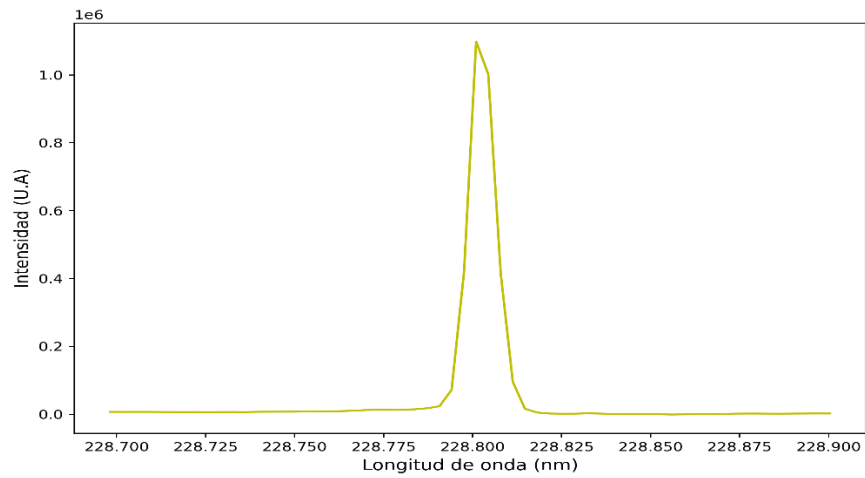


Figura 13.

Espectro de emisión del litio de la zeolita patrón M9 en 670.784 nm

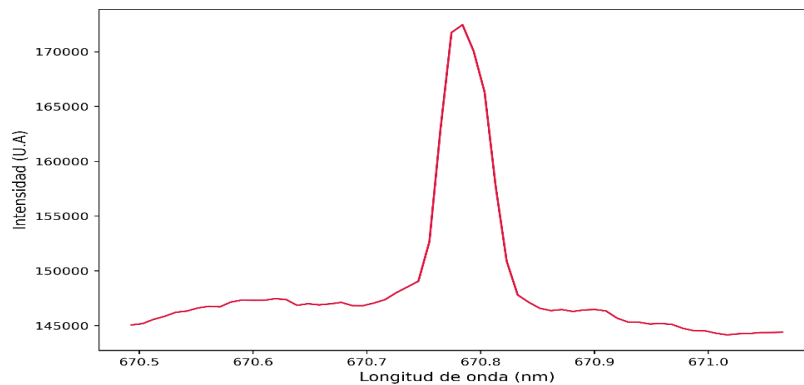
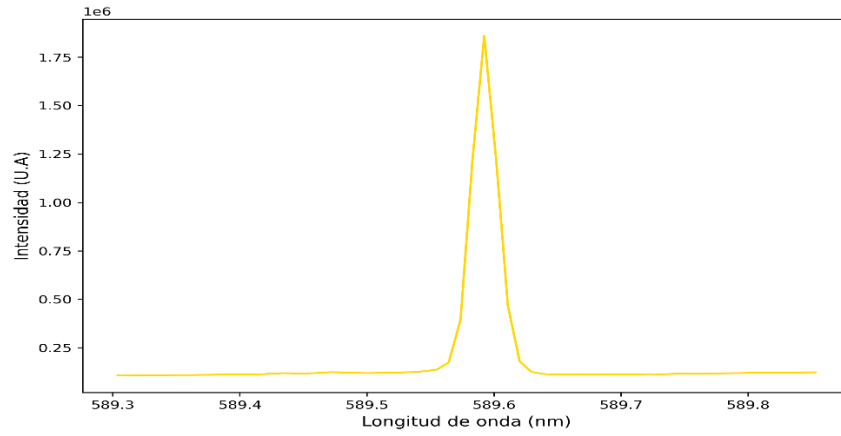


Figura 14.

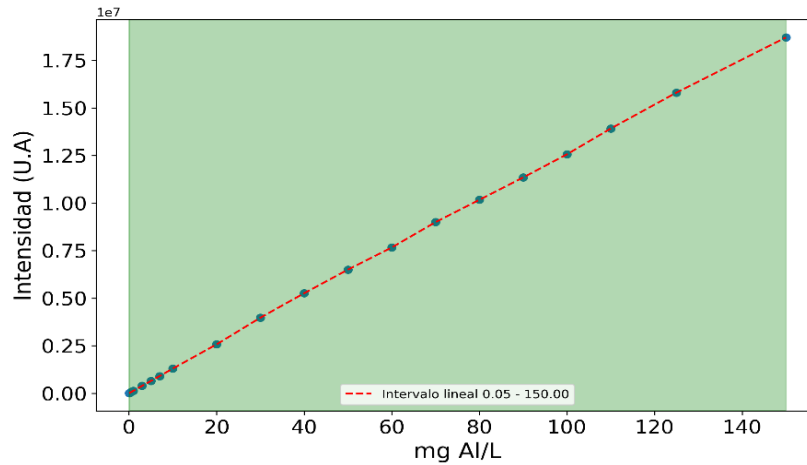
Espectro de emisión del sodio de la zeolita patrón M9 en 589.592 nm

**4.2 Linealidad**

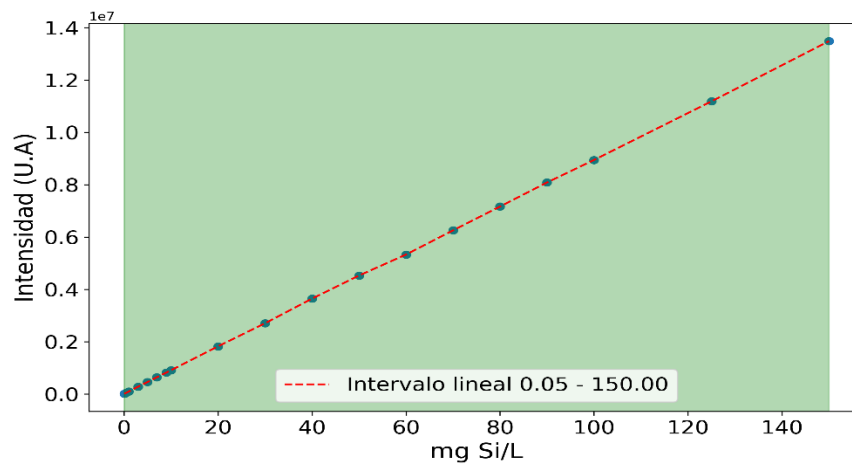
Para el análisis de linealidad, se realizó una calibración exploratoria de cada analito, donde cada punto de concentración fue medido por triplicado. El objetivo de esto fue determinar el rango dinámico y el rango lineal del método. El silicio y el aluminio bajo las condiciones del método mostraron que poseen un amplio rango dinámico, ya que la respuesta se mantuvo proporcional a la concentración en todas las concentraciones medidas, como se puede observar en las siguientes figuras.

Figura 15.

Estudio de linealidad de la respuesta de método para aluminio en 396.153

**Figura 16.**

Estudio de linealidad de la respuesta de método para silicio en 251.611 nm



El cadmio, litio y sodio, exhibieron un rango dinámico menos extenso en comparación con el aluminio y el silicio, siendo el del sodio el más grande. A pesar de esto, los rangos continúan siendo suficientemente amplios y mantienen una correlación significativa. Es importante señalar que, para el litio a 670.784 nm, el sistema ICP-OES alcanzó un límite de saturación del detector a

una concentración de 1 mg/L. Este umbral define el límite superior de cuantificación precisa para el litio en las condiciones actuales del sistema. No obstante, concentraciones inferiores a 1 mg/L pueden ser cuantificadas con precisión. A nivel estadístico, los resultados mostraron un ajuste lineal significativo para los puntos experimentales para todos los analitos, lo que confirma la validez del modelo en los intervalos de concentración evaluados.

Figura 17.

Estudio de linealidad de la respuesta de método para cadmio en 228.802 nm

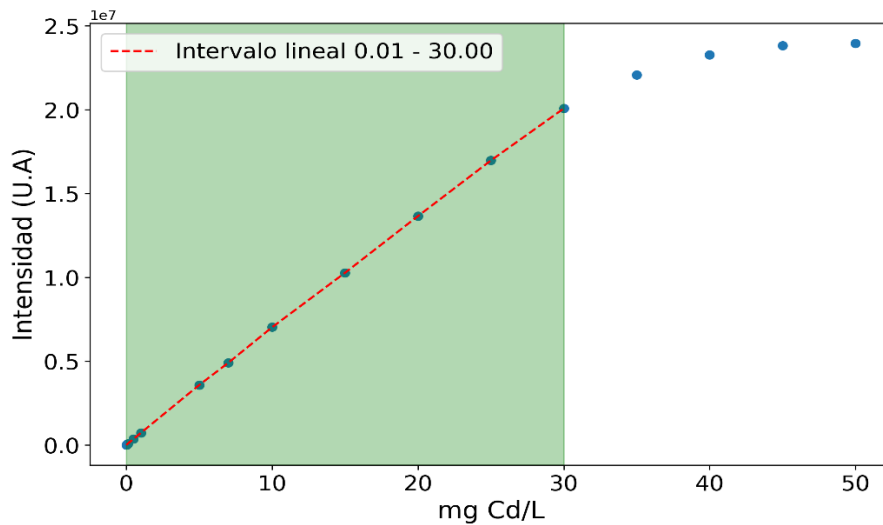


Figura 18.

Estudio de linealidad de la respuesta de método para litio en 670.784 nm

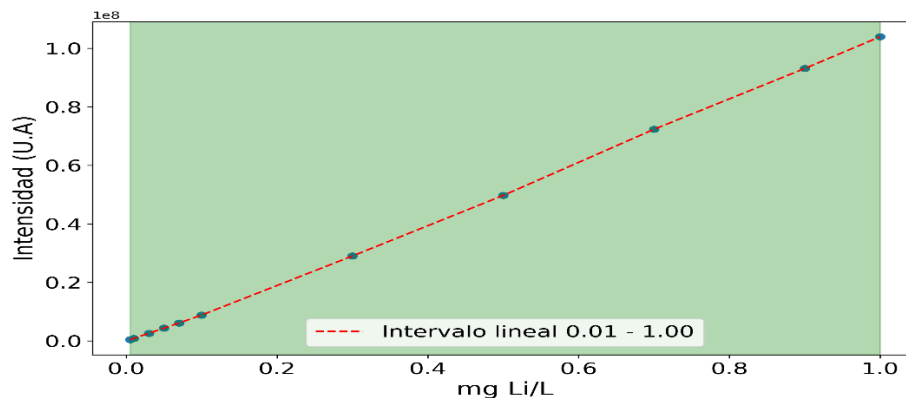
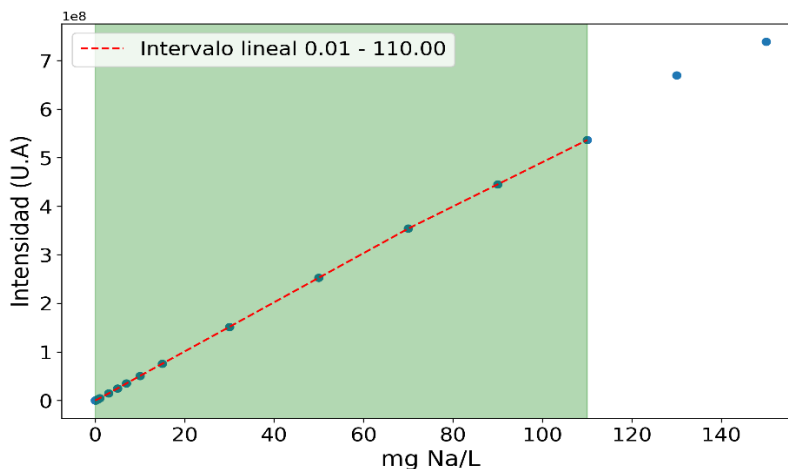


Figura 19.

Estudio de linealidad de la respuesta de método para sodio en 589.592 nm



Para determinar el rango lineal de cada analito se empleó una prueba ANOVA, estableciendo como criterio un coeficiente de correlación (r^2) superior a 0.999. Con la ayuda de Python y utilizando bibliotecas como pandas, statsmodels, scipy.stats, y matplotlib, se desarrolló un script para evaluar la linealidad de los datos experimentales. Este script realiza un análisis exhaustivo de todos los posibles intervalos de concentración, aplicando modelos de regresión lineal a cada segmento y utilizando la prueba F para determinar la significancia del ajuste.

El código identifica los segmentos que cumplen con los criterios de linealidad ($r^2 > 0.9995$, $p < 0.05$ y F estadístico mayor que el F crítico), y selecciona el intervalo más amplio dentro de estos segmentos. La Tabla 6 presenta los intervalos en los que el ajuste al modelo de cada analito alcanzó su mejor desempeño durante la calibración. Estos intervalos demostraron ser significativamente amplios, lo que subraya la consistencia del método de análisis utilizado. Los altos valores de la prueba F, en comparación con los valores críticos de F, y los valores de p extremadamente bajos, refuerzan la validez estadística de los resultados obtenidos. Esto indica que cualquier calibración realizada dentro de los intervalos presentados garantiza una elevada linealidad.

Tabla 6.*Análisis de ANOVA de correlación en cada analito*

Analito	Concentración inferior	Concentración superior	F calculado	F critico	P value	r
Aluminio	0,1	150	73462,280	2,203	$5,89 \times 10^{-34}$	0,9997
Cadmio	0,05	30	26378,323	2,553	$6,82 \times 10^{-23}$	0,9995
Litio	0,05	1	22040,614	3,137	$1,45 \times 10^{-16}$	0,9995
Silicio	0,1	150	207856,742	2,203	$5,07 \times 10^{-38}$	0,9999
Sodio	0,05	110	59207,836	2,203	$4,10 \times 10^{-33}$	0,9996

Los rangos de linealidad presentados por los analitos son amplios, por lo que se escogen como intervalos de trabajo 0.1 mg/L-10 mg/L para el aluminio y el silicio, y 0.05-10 mg/L para el cadmio, litio y sodio. Para asegurar la precisión de los modelos de calibración, se generarán gráficos de residuos con el fin de verificar que los residuos se distribuyan aleatoriamente alrededor del cero, lo cual puede comprobarse al observar las figuras 20 a 24. Esta distribución aleatoria de los residuos indica un buen ajuste del modelo y la ausencia de violaciones de los supuestos de regresión lineal, lo cual garantiza que el modelo no presenta problemas como homocedasticidad o no linealidad, asegurando así la robustez y fiabilidad del análisis realizado en los intervalos de trabajo seleccionados para cada analito.

Figura 20.

Gráfico de residuos de la regresión sobre Aluminio en 396.153 nm

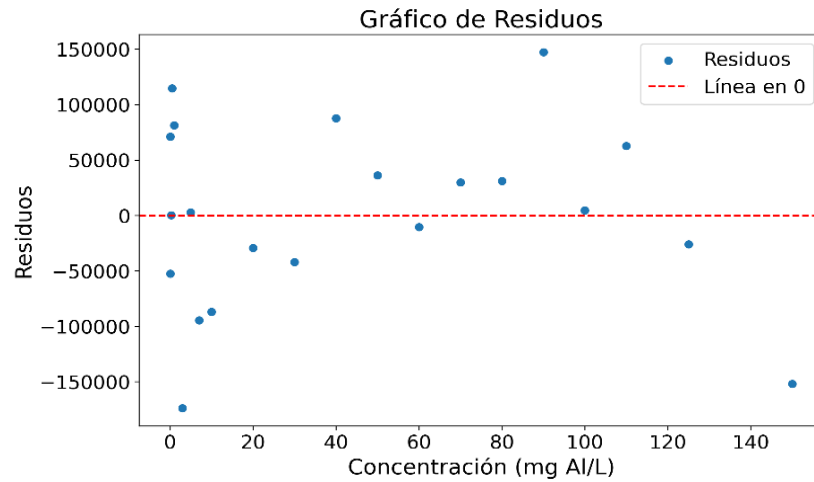


Figura 21.

Gráfico de residuos de la regresión sobre silicio en 251.611 nm

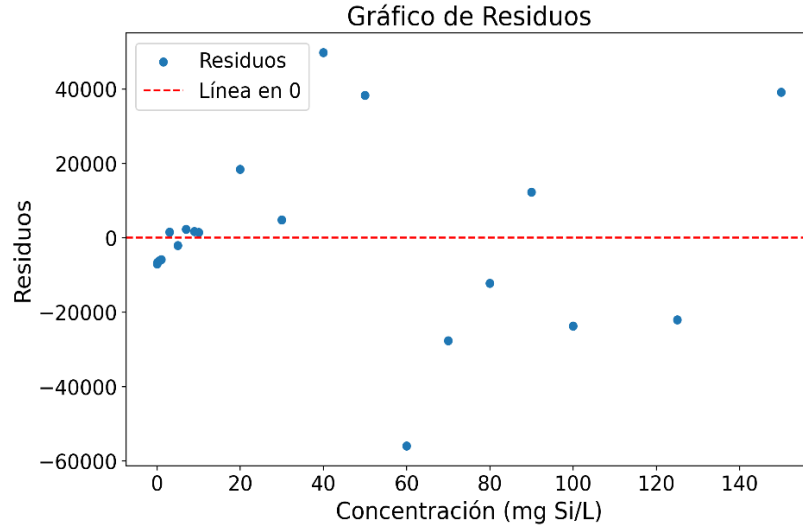


Figura 22.

Gráfico de residuos de la regresión sobre cadmio en 228.802 nm

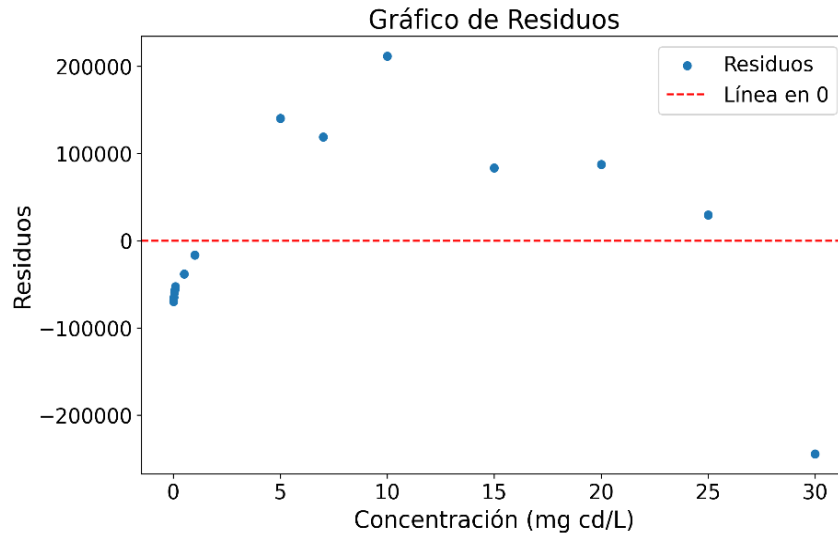


Figura 23.

Gráfico de residuos de la regresión sobre litio en 670.784 nm

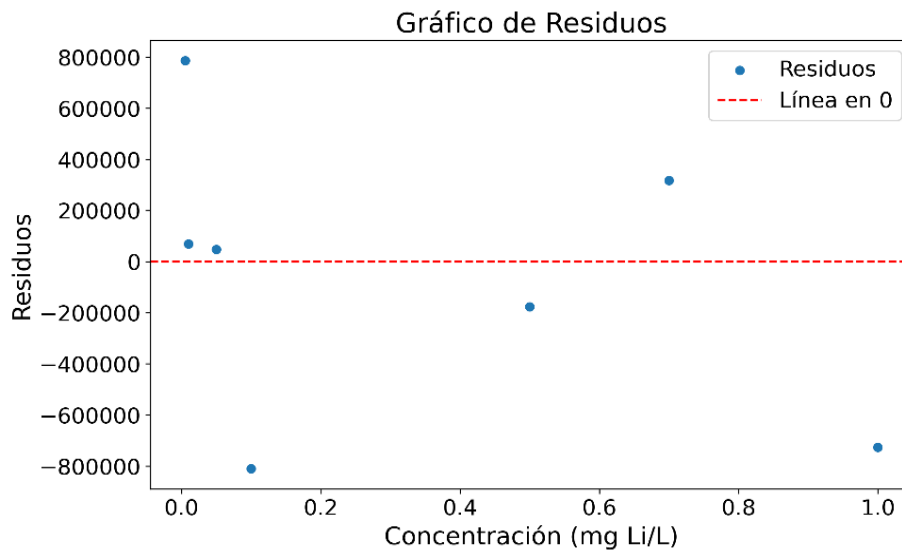
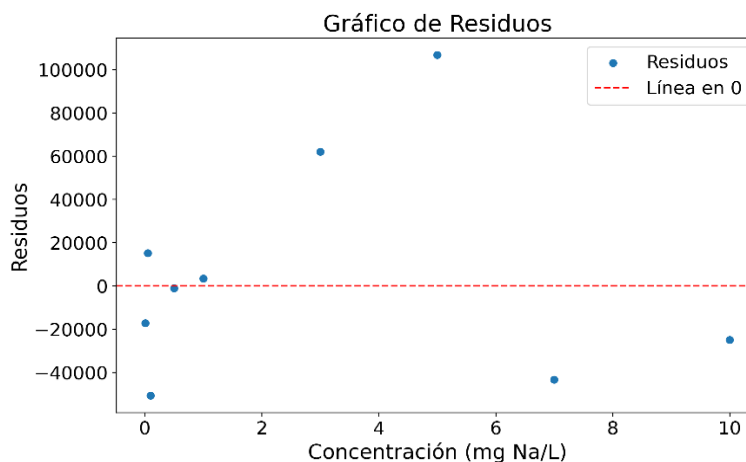


Figura 24.

Gráfico de residuos de la regresión sobre sodio en 589.592 nm



4.3 Límite de detección de método

El límite de detección se realizó con la medición de 10 blancos de muestras, iguales a los mencionados en la sección 4.1. Se usó la ecuación 3 para el cálculo de este parámetro. La siguiente tabla resume los valores obtenidos para cada analito.

Tabla 7.

Límites de detección del método para cada analito

Analito	Señal del blanco (unidades arbitrarias)	Promedio de señal	Desviación	Límite de detección (mg/L)
Aluminio	3241.3, 1048.9, 1058.2, 1145.1, 998.2, 1586.7, 3145.5, 2114.5, 1014.6, 3142.3	1849.530	978.230	0.024
Silicio	2458.2, 2087.7, 1441.8, 1747.1, 2975.9, 2452.2, 2820.1, 2047.2, 1714.7, 2284.5	2202,9	419.635	0,018
Cadmio	980.1, 1404.3, 975.5, 857.2, 1102.9, 1004.3, 1320.1, 925.4, 1199.2, 965.1	1070.430	179.657	0.00081
Litio	12520.2, 12401.9, 9972.2, 10244.1, 14258.1, 9212.6, 10014.5, 11201.7, 9174.1, 9014.3	10801.370	1751.455	0.000055
Sodio	1741.1, 989.7, 1423.2, 1314.3, 1563.4, 932.1, 1143.1, 1354.9, 914.2, 1224.1	1260.010	274.309	0.00017

4.4 Límite de cuantificación del método

Los límites de cuantificación para cada analito se calcularon teniendo en cuenta los resultados obtenidos del blanco de muestra para cada analito, registrados en la tabla 7, se hizo uso de la ecuación 5 para este fin. En la siguiente tabla se resumen los datos obtenidos para cada analito.

Tabla 8.

Límites de cuantificación del método para cada analito

Analito	Límite de cuantificación (mg/L)
Aluminio	0.075
Silicio	0.055
Cadmio	0.0024
Litio	0.00016
Sodio	0.00052

4.5 Veracidad

Este parámetro se evaluó a partir de la adición de los diferentes analitos sobre la muestra de zeolita patrón M9, la cual fue previamente analizada. Con el objetivo de estudiar la recuperación sobre estas adiciones se realizaron en tres niveles con triplicados en cada uno, nivel bajo (NB), siendo 0.5 mg/L para todos los analitos a excepción del litio, el cual correspondió a 0.05 mg/L, un nivel medio (NM), con 0.1 mg/L para litio y 1.5 mg/L para los demás, y finalmente un nivel alto (NA), con 0.5 mg/L para el litio y 3 mg/L para los demás analitos. La siguiente tabla resumen los valores de recuperación obtenidos en cada nivel para cada analito.

Tabla 9.*Porcentajes de recuperación obtenido de los analitos en el estudio veracidad*

Analito	Nivel	Concentración inicial (mg/L)	Concentración medida (mg/L)	Porcentaje de recuperación medio (%)
Aluminio	NB	0.341	0.829	97.7
	NM	0.338	1.811	98.2
	NA	0.331	3.259	97.6
Silicio	NB	5.678	6.163	97.1
	NM	5.654	7.188	97.6
	NA	5.680	8.589	96.96
Cadmio	NB	No detectado	0.502	100.2
	NM	No detectado	1.474	98.3
	NA	No detectado	2.971	99.03
Litio	NB	0.01	0.0593	98.8
	NM	0.01	0.111	101.2
	NA	0.01	0.511	100.3
Sodio	NB	0.985	1.475	98.1
	NM	0.978	2.461	98.9
	NA	0.981	3.958	99.2

Los porcentajes de recuperación obtenidos para todos los analitos son altos. Sin embargo, el aluminio y el silicio presentan los valores más bajos, a diferencia del cadmio, litio y sodio. Esto puede deberse al proceso de digestión, ya que el ácido fluorhídrico, en presencia del silicio, produce tetrafluoruro de silicio (F_4Si), el cual es un gas volátil y puede causar la pérdida del analito, resultando en un menor porcentaje de recuperación del silicio.

Al comparar los valores de recuperación obtenidos, presentados en la tabla 9, con los rangos establecidos por diversas entidades, como se muestra en la tabla 1, se observa que los resultados se encuentran dentro de los límites recomendados. Esta coincidencia indica que el método analítico es veraz y está alineado con los estándares de referencia. La concordancia con los rangos

propuestos confirma que el método proporciona resultados consistentes y confiables para el análisis de los analitos en los intervalos de trabajo seleccionados.

4.6 Precisión

La precisión se evaluó a través de los experimentos llevados a cabo en la sesión 4.5, calculando el coeficiente de variación (CV) de las concentraciones de cada analito, medidas por triplicado en días diferentes. Este análisis permitió determinar la variabilidad de las mediciones repetidas en diferentes días, proporcionando una indicación de la consistencia del método analítico a lo largo del tiempo. Un CV bajo sugiere alta precisión, indicando que las mediciones son consistentes y reproducibles, lo que refuerza la fiabilidad del método para los analitos evaluados. La siguiente tabla resumen los CV obtenidos.

Tabla 10.

Coefficientes de variación obtenidos para cada analito en el estudio de precisión

Analito	Nivel	Coefficiente de variación (n=3)
Aluminio	NB	4.5
	NM	3.3
	NA	4.2
Silicio	NB	2.7
	NM	2.0
	NA	2.7
Cadmio	NB	2.3
	NM	1.6
	NA	1.8
Litio	NB	2.8
	NM	3.2
	NA	2
Sodio	NB	2.1
	NM	2.2
	NA	2.5

Los coeficientes de variación (CV) obtenidos para las concentraciones de los analitos, se encuentran dentro de los rangos establecidos por las entidades de referencia presentados en la tabla 2. Esto indica que el método analítico utilizado posee un nivel aceptable preciso. La baja variabilidad entre las mediciones realizadas en días distintos demuestra la estabilidad de los resultados a lo largo del tiempo, la consistencia y reproducibilidad del método.

4.7 Determinación de analitos en muestras de zeolitas por ICP-OES

4.7.1 Aluminio y silicio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre las muestras, incluyendo la concentración de aluminio, la concentración de silicio y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita estudiada. También se muestran las curvas de calibración utilizadas para determinar estas concentraciones.

Figura 25.

Curva de calibración de aluminio en 396.153 nm por ICP-OES

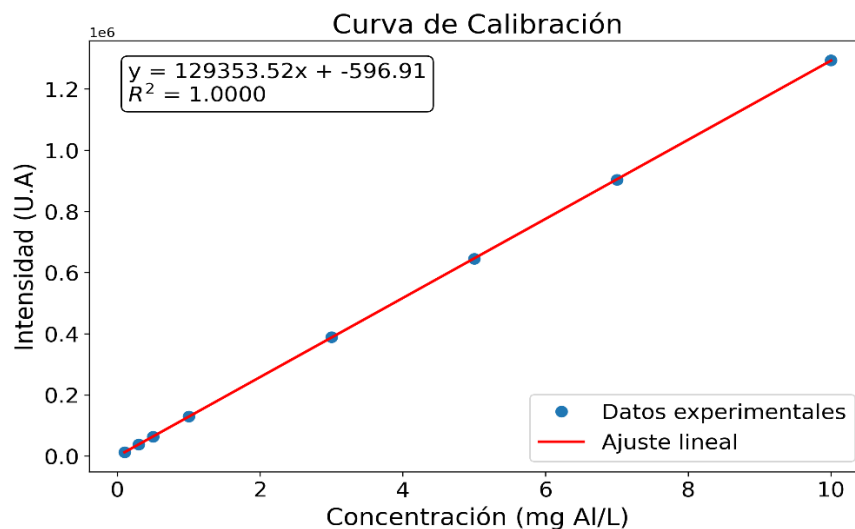
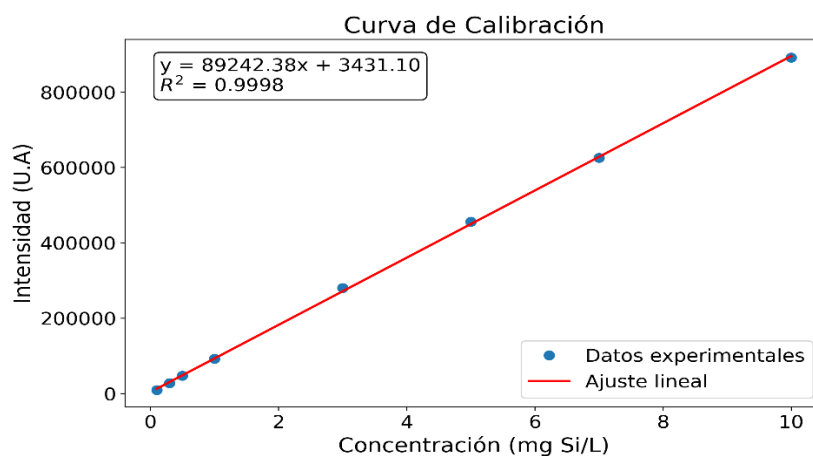


Figura 26.

Curva de calibración de silicio en 251.611 nm por ICP-OES

**Tabla 11.**

Resultados obtenidos de la implementación del método para silicio y aluminio en muestras de zeolitas

Muestra	Analito	Ensayo	Intensidad promedio	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de zeolita (g)	Porcentaje en muestra (%)
M1	Aluminio	1	197698.9	1.533	125	191.622	0.0977	9.81
		2	213646.7	1.656	125	207.033	0.1009	10.25
		3	216137.5	1.676	125	209.44	0.1042	10.04
	Silicio	1	376222.3	4.177	125	522.163	0.0976	26.76
		2	406660.1	4.518	125	564.797	0.1009	27.98
		3	406181.7	4.513	125	564.127	0.1042	27.05
M2	Aluminio	1	111070.4	0.863	125	107.909	0.1039	5.19
		2	103844.2	0.807	125	100.926	0.0983	5.13
		3	102683.1	0.798	125	99.804	0.0981	5.08

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALUMINOSILICATOS

	Silicio	1	530489.2	5.906	125	738.242	0.1038	35.54
		2	488516.0	5.436	125	679.451	0.0983	34.53
		3	488314.0	5.433	125	679.168	0.0983	34.50
M3	Aluminio	1	64846,7	0,506	125	63,241	0,1031	3,06
		2	63294,4	0,494	125	61,741	0,101	3,05
		3	63640,0	0,497	125	62,075	0,1007	3,08
	Silicio	1	541780.0	6.032	125	754.057	0.1031	36.50
		2	535574.5	5.963	125	745.365	0.1010	36.59
		3	534575.2	5.952	125	743.965	0.1007	36.61
M4	Aluminio	1	141848.2	1.101	125	137.651	0.0954	7.21
		2	157595.2	1.223	125	152.868	0.0999	7.65
		3	155853.6	1.209	125	151.185	0.0975	7.75
	Silicio	1	266303.9	2.946	125	368.202	0.0954	19.30
		2	299093.5	3.313	125	414.130	0.0999	20.72
		3	293882.5	3.325	125	406.831	0.0975	20.87
M5	Aluminio	1	55119.3	0.431	125	53.841	0.1115	2.40
		2	53120.0	0.415	125	51.909	0.1069	2.42
		3	54124.8	0.423	125	52.88	0.1063	2.48
	Silicio	1	604030.6	6.730	125	841.251	0.1115	37.7
		2	587787.7	6.548	125	818.500	0.1069	38.26
		3	585001.1	6.517	125	814.596	0.1063	38.32

Puede observarse en la tabla 11 que los porcentajes de aluminio y silicio no varían significativamente entre los diferentes días en cada una de las muestras, lo cual respalda los resultados del estudio de precisión y valida el buen nivel reportado para este parámetro. Al determinar las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita, resumidas en la tabla 12, se observa que, al realizar una prueba t student para cada muestra con un nivel de significancia $\alpha=0.05$, no hay una variación estadísticamente significativa respecto al valor que el fabricante indica para cada muestra de zeolita. Todas las muestras estudiadas muestran consistencia en sus composiciones, confirmando la fiabilidad del análisis realizado. Esta consistencia en los resultados que el método analítico empleado es adecuado para este tipo de análisis, proporcionando datos confiables y reproducibles. Además, la estabilidad de los valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ entre diferentes días de medición refuerza la validez de los resultados obtenidos en el estudio.

Tabla 12.

Determinación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita, obtenidas de los resultados mediante ICP-OES

Muestra	Ensayo	Moles SiO_2	Moles Al_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricante	Porcentaje de error
M1	1	0.00092977	0.00017756	5.24	5.2	0.70
	2	0.00100569	0.00019184	5.24		0.81
	3	0.00100450	0.00019407	5.18		0.46
M2	1	0.00131453	0.00009999	13.15	13	1.13
	2	0.00120984	0.00009352	12.94		0.49
	3	0.00120934	0.00009248	13.08		0.59
M3	1	0.00134270	0.00005860	22.91	23	0.38
	2	0.00132721	0.00005721	23.20		0.86
	3	0.00132472	0.00005752	23.03		0.13
M4	1	0.00065563	0.00012755	5.14	5.1	0.79
	2	0.00073741	0.00014165	5.21		2.08
	3	0.00072441	0.00014009	5.17		1.39
M5	1	0.00149795	0.00004989	30.03	30	0.08

	2	0.00145744	0.00004810	30.30		1.00
	3	0.0014641	0.00004900	29.88		0.40

Tabla 13.

Prueba t-student de comparación de relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada muestra con el valor indicado por el fabricante de zeolitas. Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{crit} = 6.3137$

Muestra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ promedio	Desviación estándar	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de referencia	t-calculado	P-value
M1	5,22	0,036	5,2	1,01	0,4226
M2	13,05	0,106	13	0,9179	0,4556
M3	23,05	0,143	23	0,5547	0,6349
M4	5,17	0,032	5,1	1,139	0,3726
M5	30,07	0,213	30	0,5697	0,6264

Al realizar la prueba de comparación de las medias de las muestras M1 y M4, debido a que los valores de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ son muy similares, no se detectaron diferencias estadísticamente significativas con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$. Este resultado sugiere que el método empleado carece de la resolución necesaria para distinguir entre muestras con relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ tan cercanas.

4.7.2 Cadmio, litio y sodio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre las muestras, incluyendo la concentración de cadmio, litio y sodio de cada zeolita estudiada. También se muestran las curvas de calibración utilizadas para determinar estas concentraciones.

Figura 27.

Curva de calibración de cadmio en 228.802 nm por ICP-OES

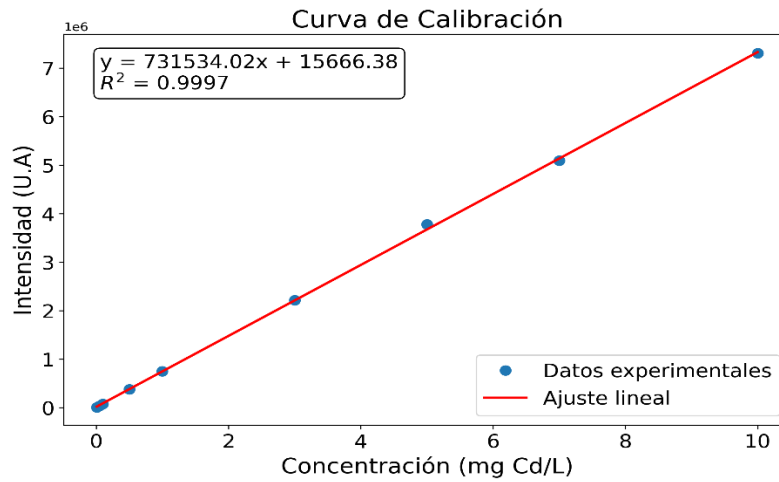


Figura 28.

Curva de calibración de litio en 670.784 nm por ICP-OES

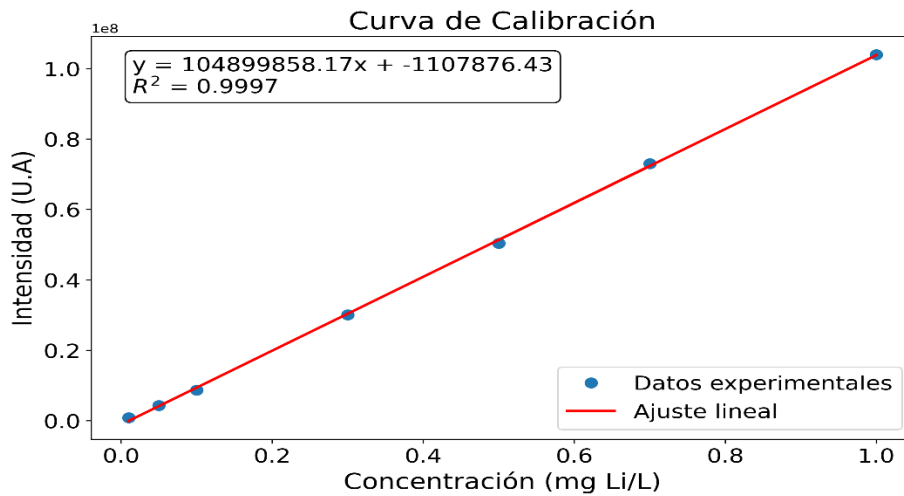
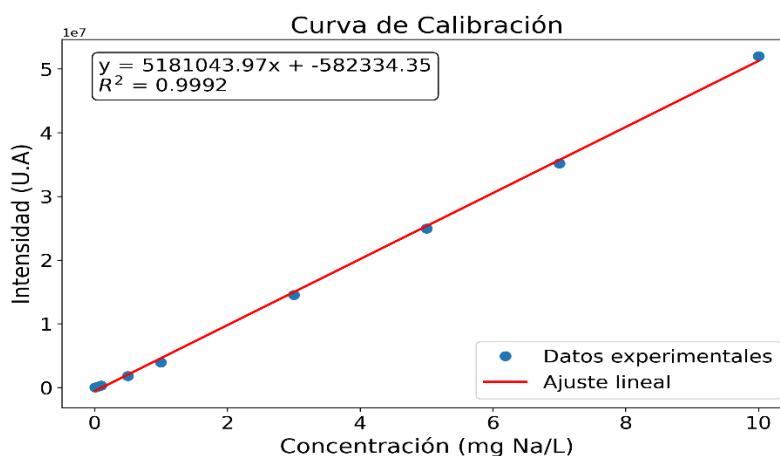


Figura 29.

Curva de calibración de sodio en 589.592 nm por ICP-OES

**Tabla 14.**

Resultados obtenidos de la implementación del método para cadmio en muestras de zeolitas

Muestra	Ensayo	Intensidad	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de zeolita (g)	Porcentaje en muestra
M1	1	5424.9	-0.014	1	ND	0.1002	ND
	2	5420.9	-0.014	1	ND	0.1002	ND
	3	3961.8	-0.016	1	ND	0.1002	ND
M2	1	3961.8	-0.016	1	ND	0.1001	ND
	2	3961.8	-0.016	1	ND	0.1001	ND
	3	3961.8	-0.016	1	ND	0.1001	ND
M3	1	3961.8	-0.016	1	ND	0.1024	ND
	2	3230.3	-0.017	1	ND	0.1024	ND
	3	3230.3	-0.017	1	ND	0.1024	ND
M4	1	3961.8	-0.016	1	ND	0.1010	ND
	2	3961.8	-0.016	1	ND	0.1010	ND
	3	3961.8	-0.016	1	ND	0.1010	ND
M5	1	6156.4	-0.013	1	ND	0.1125	ND
	2	6156.4	-0.013	1	ND	0.1125	ND
	3	6156.4	-0.013	1	ND	0.1125	ND
M6	1	2032933.03	2.757	100	275.7	0.1044	13.20
	2	2006901.9	2.722	100	272.2	0.1044	13.03
	3	1961546.8	2.660	100	266	0.1044	12.73
M9	1	2079323.8	2.821	100	282.1	0.1001	14.09
	2	2087370.7	2.832	100	283.2	0.1001	14.14
	3	2065424.7	2.802	100	280.2	0.1001	13.99
M10	1	2984231.4	4.058	100	405.8	0.108	18.78

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALUMINOSILICATOS

2	2957164.6	4.021	100	402.1	0.108	18.61
3	2932292.5	3.987	100	398.7	0.108	18.45

Tabla 15.

Resultados obtenidos de la implementación del método para litio en muestras de zeolitas

Muestra	Ensayo	Intensidad	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de zeolita (g)	Porcentaje en muestra
M1	1	51701.1	0.0111	1	0.0111	0.1002	0.000552
	2	53801.1	0.0111	1	0.0111	0.1002	0.000553
	3	50701.1	0.0110	1	0.0110	0.1002	0.000551
M2	1	304736.4	0.0135	1	0.0135	0.1001	0.000673
	2	281736.4	0.0132	1	0.0132	0.1001	0.000662
	3	301425.4	0.0134	1	0.0134	0.1001	0.000671
M3	1	81552.7	0.0113	1	0.0113	0.1024	0.000554
	2	81102.1	0.0113	1	0.0113	0.1024	0.000553
	3	80221.9	0.0113	1	0.0113	0.1024	0.000553
M4	1	65598.5	0.0112	1	0.0112	0.1010	0.000554
	2	66599.1	0.0112	1	0.0112	0.1010	0.000554
	3	65001.4	0.0112	1	0.0112	0.1010	0.000554
M5	1	42838.4	0.0110	1	0.0110	0.1125	0.000488
	2	41214.3	0.0110	1	0.0110	0.1125	0.000487
	3	40114.1	0.0109	1	0.0109	0.1125	0.000486
M6	1	48153967.1	0.469	50	23.480	0.1044	1.12
	2	49153727.3	0.479	50	23.957	0.1044	1.15
	3	47563627.2	0.464	50	23.199	0.1044	1.11
M7	1	41037267.3	0.402	50	20.088	0.1060	0.95
	2	40737267.3	0.399	50	19.945	0.1060	0.94
	3	40887267.3	0.400	50	20.017	0.1060	0.94
M8	1	51445316.7	0.501	50	25.049	0.2030	0.62
	2	50975316.7	0.497	50	24.825	0.2030	0.61
	3	51593164.2	0.502	50	25.120	0.2030	0.62

Tabla 16.

Resultados obtenidos de la implementación del método para sodio en muestras de zeolitas

Muestra	Ensayo	Intensidad	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de zeolita (g)	Porcentaje en muestra
M1	1	15815253.9	3.165	1	3.165	0.1002	0.16
	2	15639227.5	3.131	1	3.131	0.1002	0.16

ANÁLISIS ELEMENTAL DE ALUMINOSILICATOS

	3	15654724.3	3.134	1	3.134	0.1002	0.16
M2	1	45503051.8	8.895	10	88.950	0.1001	4.44
	2	45399430.9	8.875	10	88.750	0.1001	4.43
	3	45430517.1	8.881	10	88.810	0.1001	4.44
M3	1	18774045.9	3.736	10	37.360	0.1024	1.82
	2	18846580.5	3.750	10	37.500	0.1024	1.83
	3	18468364.3	3.677	10	36.770	0.1024	1.80
M4	1	7054524.5	1.474	1	1.474	0.101	0.073
	2	7194412.6	1.501	1	1.501	0.101	0.074
	3	7152964.3	1.493	1	1.493	0.101	0.074
M5	1	4495088.7	0.980	1	0.980	0.1125	0.044
	2	4520994.0	0.985	1	0.985	0.1125	0.044
	3	4531356.0	0.987	1	0.987	0.1125	0.044
M6	1	16333774.2	3.265	10	32.650	0.143	1.14
	2	16147256.6	3.229	10	32.290	0.143	1.13
	3	16261239.6	3.251	10	32.510	0.143	1.14
M7	1	33426038.3	6.564	15	98.460	0.112	4.40
	2	33462305.6	6.571	15	98.565	0.112	4.40
	3	33477848.7	6.574	15	98.610	0.112	4.40
M8	1	29250116.8	5.758	10	57.580	0.126	2.287
	2	29203487.4	5.749	10	57.490	0.126	2.282
	3	29182763.3	5.745	10	57.450	0.126	2.281

4.8 Determinación de analitos por medio de absorción atómica de llama (FAA)

4.8.1 Silicio y aluminio

Se determinó silicio y aluminio por absorción atómica usando las mismas muestras de la sesión 4.7. Para la cuantificación de aluminio, se empleó la longitud de onda de 396.1 nm, mientras que para el silicio se utilizó la longitud de onda de 251.6 nm. En un intento preliminar, se realizaron curvas de calibración en el mismo rango utilizado para la determinación de estos analitos mediante ICP-OES. No obstante, las lecturas de absorbancia de cada punto en la curva de calibración no mostraron diferencias significativas en comparación con la absorbancia del blanco, el cuál consistió en agua desionizada. Por lo que los rangos de trabajo se llevaron a 10 mg/L y 100 mg/L tanto para aluminio como para silicio. Para mitigar la ionización del aluminio y mejorar la precisión del ensayo, se adicionó nitrato de potasio a una concentración de 2000 mg/L tanto en los

estándares de la curva de calibración de aluminio como en las muestras analizadas. Esta adición se considera crucial, dado que la ionización del aluminio podría ser una causa subyacente de la baja sensibilidad observada en el ensayo. Los resultados obtenidos sobre las muestras se resumen en la tabla 17, incluyendo la concentración de aluminio, la concentración de silicio y la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita estudiada. También se muestran las curvas de calibración utilizadas para determinar estas concentraciones.

Figura 30.

Curva de calibración de aluminio en 396.1 nm por FAA

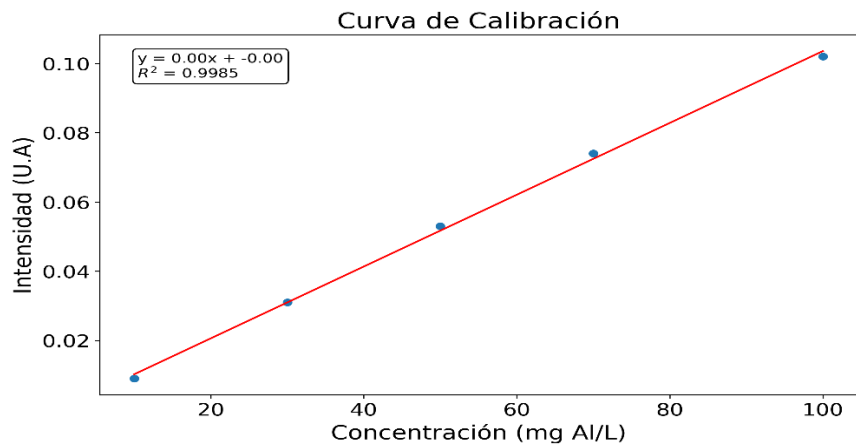


Figura 31.

Curva de calibración de silicio en 251.6 nm por FAA

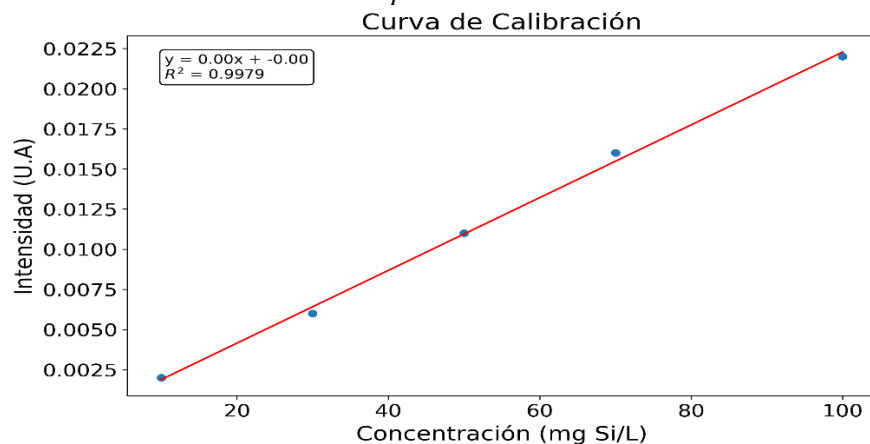


Tabla 17.

Resultados obtenidos de la determinación de aluminio en muestras de zeolitas por absorción atómica

Muestra	Absorbancia	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de muestra (g)	Porcentaje de muestra
M1	0.043	41.588	5	207.941	0.1124	10.39
M2	0.021	20.379	5	101.896	0.1002	5.08
M3	0.032	30.983	5	61.967	0.1010	3.06
M4	0.031	30.019	5	150.098	0.1401	7.32
M5	0.028	27.127	5	54.255	0.1125	2.41

Tabla 18.

Resultados obtenidos de la determinación de silicio en muestras de zeolitas por absorción atómica

Muestra	Absorbancia	Concentración medida (mg/L)	Factor	Concentración en muestra (mg/L)	Peso de muestra (g)	Porcentaje de muestra
M1	0.012	54.647	10	546.474	0.1000	27.32
M2	0.014	63.472	10	634.720	0.1002	31.67
M3	0.016	72.297	10	722.966	0.1010	35.79
M4	0.008	36.998	10	369.982	0.1024	18.07
M5	0.018	81.121	10	811.212	0.1125	36.05

Tabla 19.

Determinación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de cada zeolita, obtenidas de los resultados mediante FAA

Muestras	Moles SiO_2	Moles Al_2O_3	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fabricante	Porcentaje de error
M1	0.000973066	0.000192681	5.050	5.2	2.88
M2	0.001130199	9.44185×10^{-5}	11.970	13	7.92
M3	0.001287332	5.74199×10^{-5}	22.420	23	2.52
M4	0.0006588	0.000139083	4.737	5.1	7.12
M5	0.001444465	5.02736×10^{-5}	28.732	30	4.23

FAAS presenta dificultades en la cuantificación de silicio en comparación con ICP-OES. Los porcentajes de aluminio determinados por absorción atómica, resumidos en la Tabla 17, coinciden notablemente con los obtenidos mediante ICP-OES, presentados en la tabla 11. Sin embargo, los porcentajes de silicio determinados por absorción atómica difieren significativamente de los determinados por ICP-OES. Esto puede deberse a que el óxido de silicio, utilizado como estándar de silicio, forma compuestos y complejos refractarios (Ramakrishna et al., 1967). A temperaturas como las alcanzadas en la llama de absorción atómica, utilizando óxido nitroso-acetileno, que llega a aproximadamente 3000 K, la disociación de estos compuestos refractarios es limitada. En contraste, el plasma de argón utilizado en ICP-OES alcanza temperaturas de 8000-10,000 K (Dean, 2005), lo que facilita la disociación completa de los compuestos refractarios de silicio. Por lo tanto, ICP-OES se presenta como una técnica más adecuada para la determinación de silicio y aluminio en aluminosilicatos.

4.8.2 Cadmio, litio y sodio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre las muestras, incluyendo la concentración de cadmio, litio y sodio de cada zeolita estudiada. También se muestran las curvas de calibración utilizadas para determinar estas concentraciones. En el caso de la determinación de litio, se usó el equipo en modo de emisión atómica, ya que no se contó con lámpara de cátodo hueco de litio.

Figura 32.

Curva de calibración de cadmio en 228.8 nm por FAA

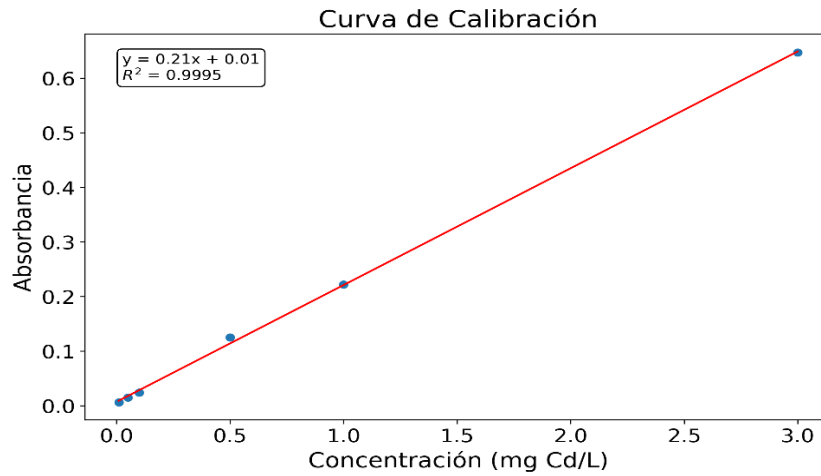


Figura 33.

Curva de calibración de litio en 670.8 nm por FAE

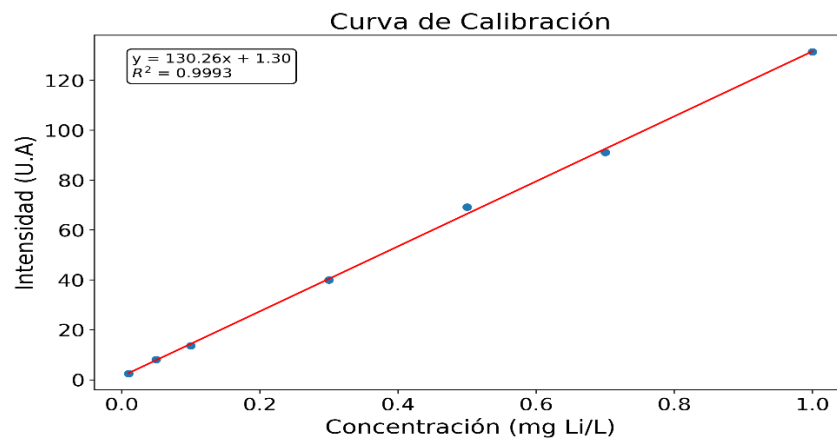
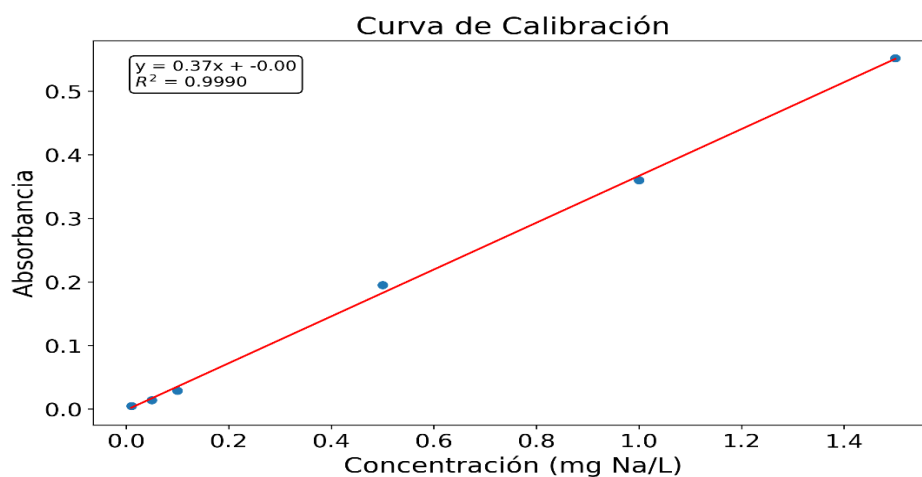


Figura 34.

Curva de calibración de sodio 589.0 en nm por FAA

**Tabla 20.**

Resultados obtenidos de la determinación de cadmio en muestras de zeolitas por FAA

Muestra	Absorbancia	Concentración medida (mg/l)	Factor	Concentración en muestra (mg/l)	Peso de muestra (g)	Porcentaje de muestra
M1	Debajo del blanco	No detectado	1	No detectable	0.1002	No detectable
M2	Debajo del blanco	No detectado	1	No detectable	0.1001	No detectable
M3	Debajo del blanco	No detectado	1	No detectable	0.1024	No detectable
M4	Debajo del blanco	No detectado	1	No detectable	0.1010	No detectable
M5	Debajo del blanco	No detectado	1	No detectable	0.1125	No detectable
M6	0.562	2.562	100	256.200	0.1001	12.80
M9	0.641	2.928	100	292.786	0.1044	14.02
M10	0.577	2.631	150	394.650	0.1080	18.27

Tabla 21.

Resultados obtenidos de la determinación de litio en muestras de zeolitas por espectroscopía de emisión atómica de llama (FAES)

Muestra	Absorbancia	Concentración medida (mg/l)	Factor	Concentración en muestra (mg/l)	Peso de muestra (g)	Porcentaje de muestra
M1	2.1	1	0.005	0.005	0.1002	0.0003
M2	3.1	1	0.013	0.013	0.1001	0.0006
M3	2.9	1	0.011	0.011	0.1024	0.0006
M4	2.7	1	0.010	0.010	0.1010	0.0005
M5	1.9	1	0.004	0.004	0.1125	0.0002
M6	60.9	50	0.456	22.800	0.1044	1.09
M7	52.2	50	0.389	19.465	0.1060	0.92
M8	66.2	50	0.497	24.832	0.2030	0.61

Tabla 22.

Resultados obtenidos de la determinación de sodio en muestras de zeolitas por FAA

Muestra	Absorbancia	Concentración medida (mg/l)	Factor	Concentración en muestra (mg/l)	Peso de muestra (g)	Porcentaje de muestra
M1	0.230	0.631	5	3.153	0.1002	0.16
M2	0.449	1.223	70	85.596	0.1001	4.28
M3	0.272	0.744	50	37.204	0.1024	1.82
M4	0.550	1.495	1	1.495	0.1010	0.07
M5	0.360	0.982	1	0.982	0.1125	0.04
M6	0.238	0.652	50	32.609	0.1430	1.14
M7	0.354	0.966	100	96.577	0.1120	4.32
M8	0.423	1.152	50	57.615	0.1260	2.29

Al comparar las medias de porcentaje de cadmio, litio y sodio en muestras intercambiadas, mediante una prueba t-student para datos emparejados, obtenidos por ICP-OES Y FAAS, se observa que en la mayoría de los casos no existe diferencia significativa entre ellas, excepción de

las muestras M7-Na y M10-Cd (ver tabla 23), estas obtuvieron valores mayores al valor crítico y valores de probabilidad p menores a 0.05. Los resultados obtenidos por medio de ICP-OES muestran una menor desviación, como puede observarse en los valores de coeficiente de variación de la figura 34, por lo tanto, un nivel de precisión mayor con respecto a los valores obtenidos en por medio de FAAS.

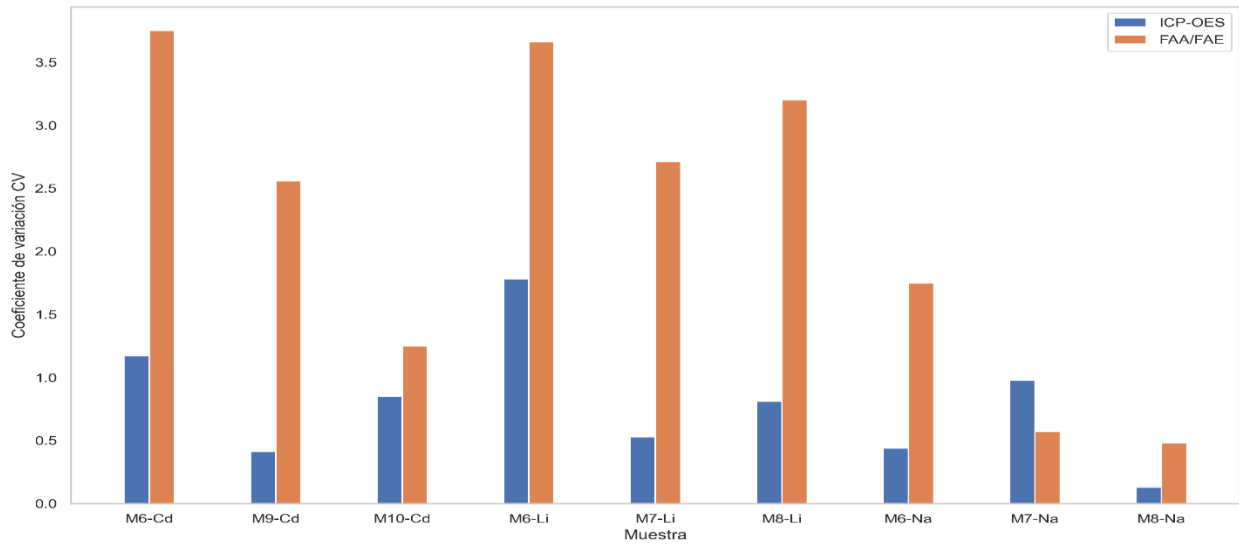
Tabla 23.

Resultado de la prueba t-student para la media de los valores de porcentaje de cadmio, litio y sodio, para muestras intercambias, por medio de ICP-OES y FAA. . Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{crit} = 2.776$

Muestra	Intercambio	Porcentaje de Cd en muestras por ICP-OES	Desviación estándar	Porcentaje de Cd en muestras por FAA	Desviación estándar	t-calculado	P-value
M6	Cd	12.98	1.17	12.80	3.75	0.424	0.7122
M9	Cd	14.07	0.41	14.02	2.56	0.225	0.8424
M10	Cd	18.61	0.85	18.27	1.25	6.090	0.0364
M6	Li	1.12	1.78	1.09	3.66	0.985	0.4283
M7	Li	0.94	0.53	0.92	2.71	1.386	0.2998
M8	Li	0.61	0.81	0.61	3.2	0.458	0.6913
M6	Na	1.13	0.44	1.14	1.75	-0.228	0.8398
M7	Na	4.04	0.98	4.32	0.57	6.213	0.0348
M8	Na	2.28	0.13	2.29	0.48	-1.679	0.2361

Figura 35.

Comparación de la variación del porcentaje de cadmio, litio y sodio obtenidos por ICP-OES Y FAA



4.9 Determinación es de analitos por medio de miro fluorescencia de rayos X

4.9.1 Aluminio y silicio

A continuación, se presentan los resultados obtenidos sobre las muestras, incluyendo los espectros de micro fluorescencia, y las relaciones $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Figura 36.

Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M1

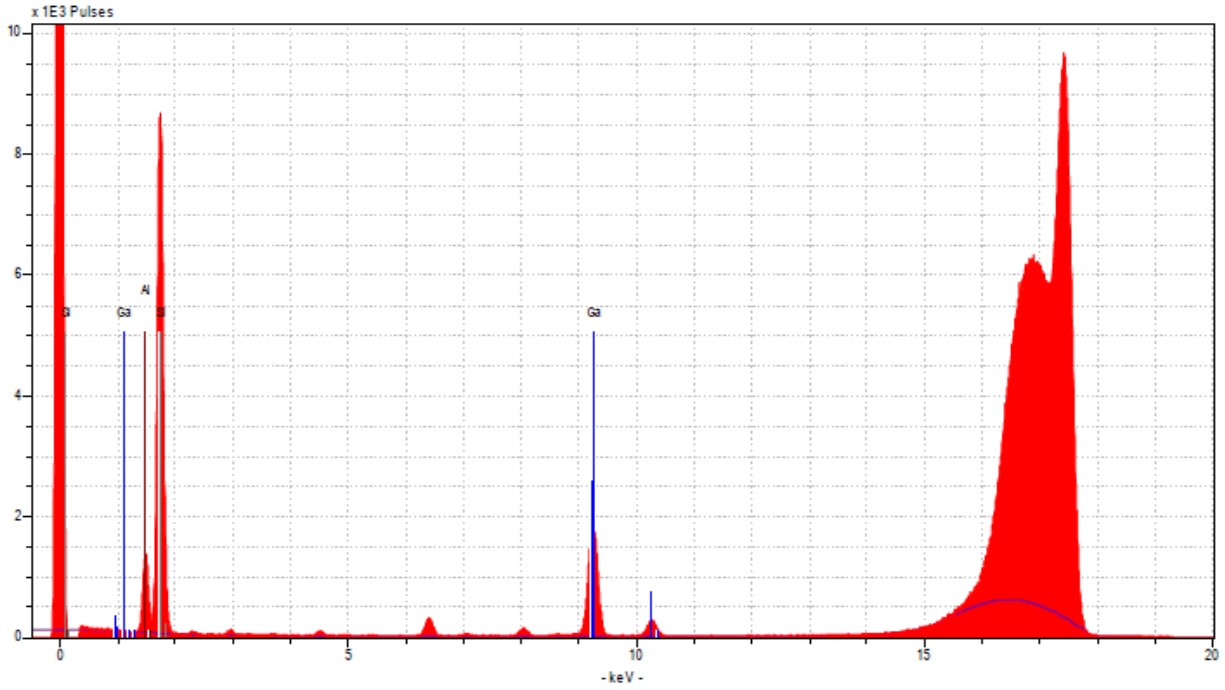


Figura 37.

Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M2

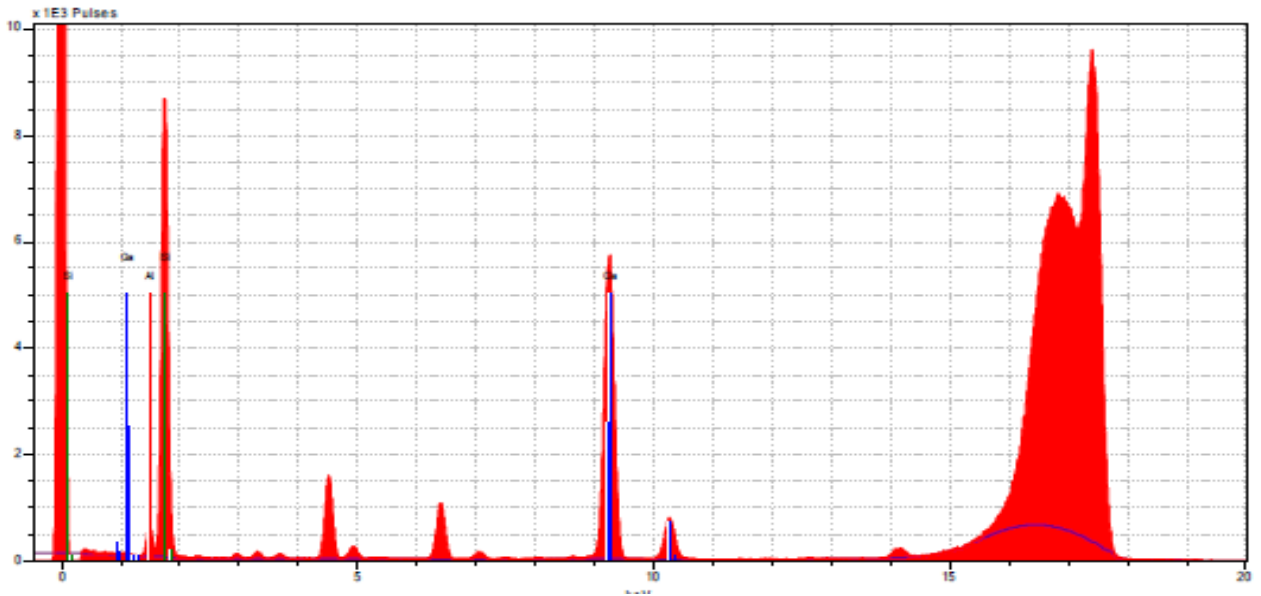


Figura 38.

Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M3

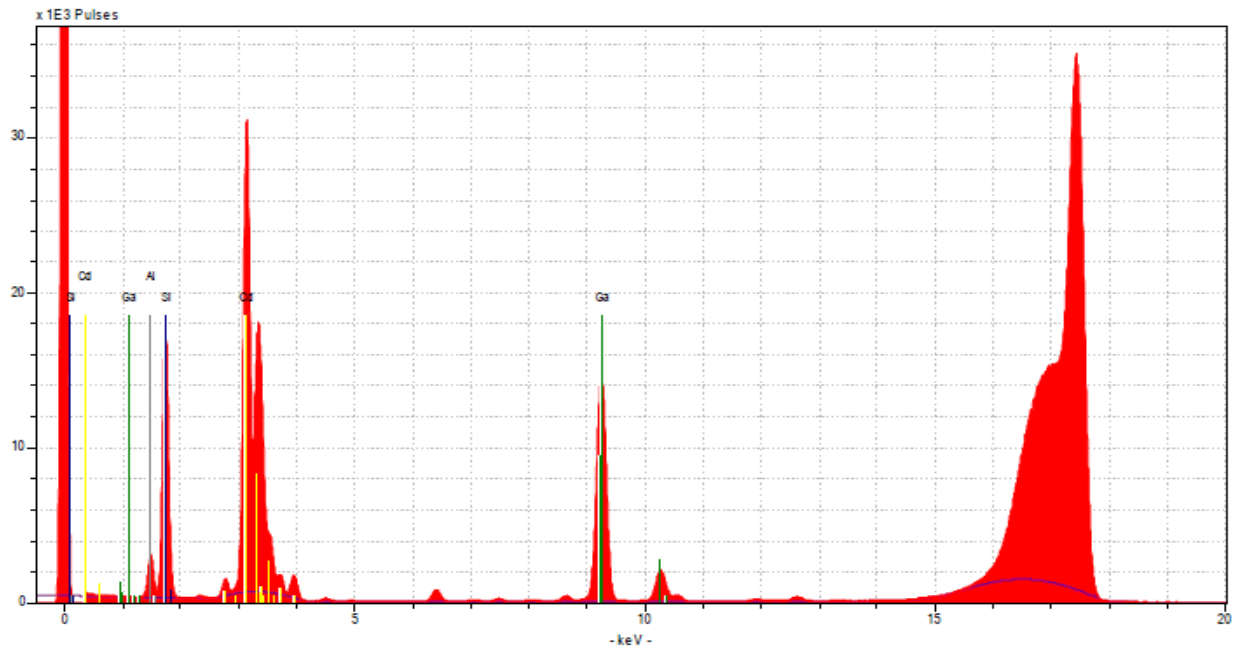


Figura 39.

Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M4

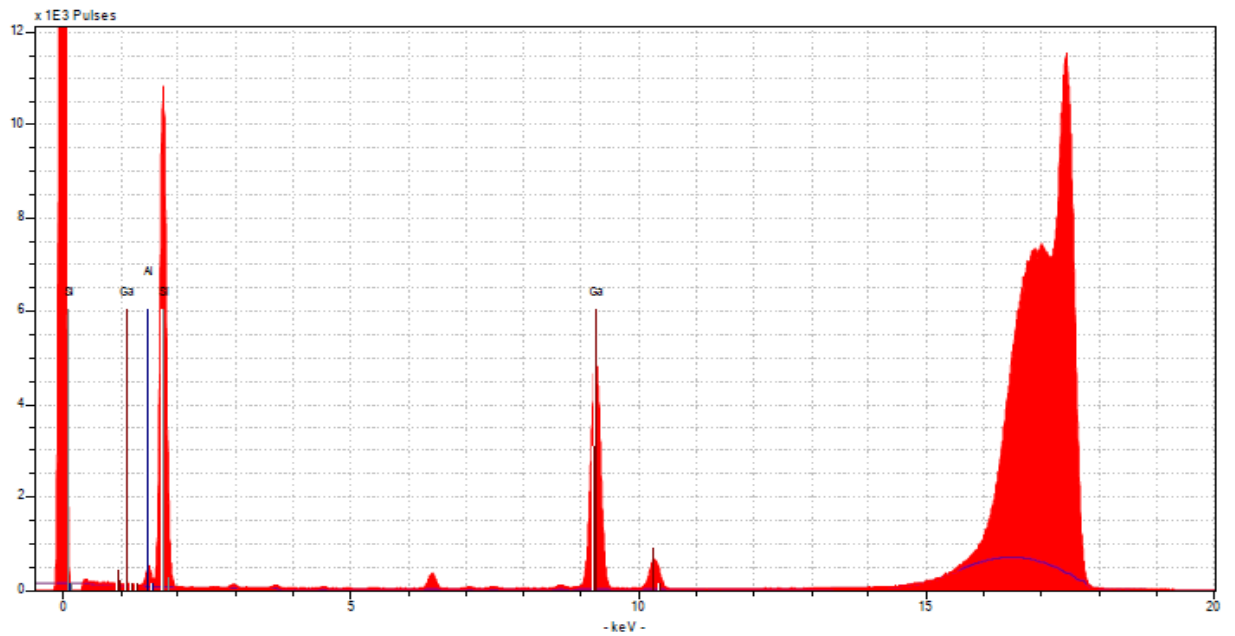
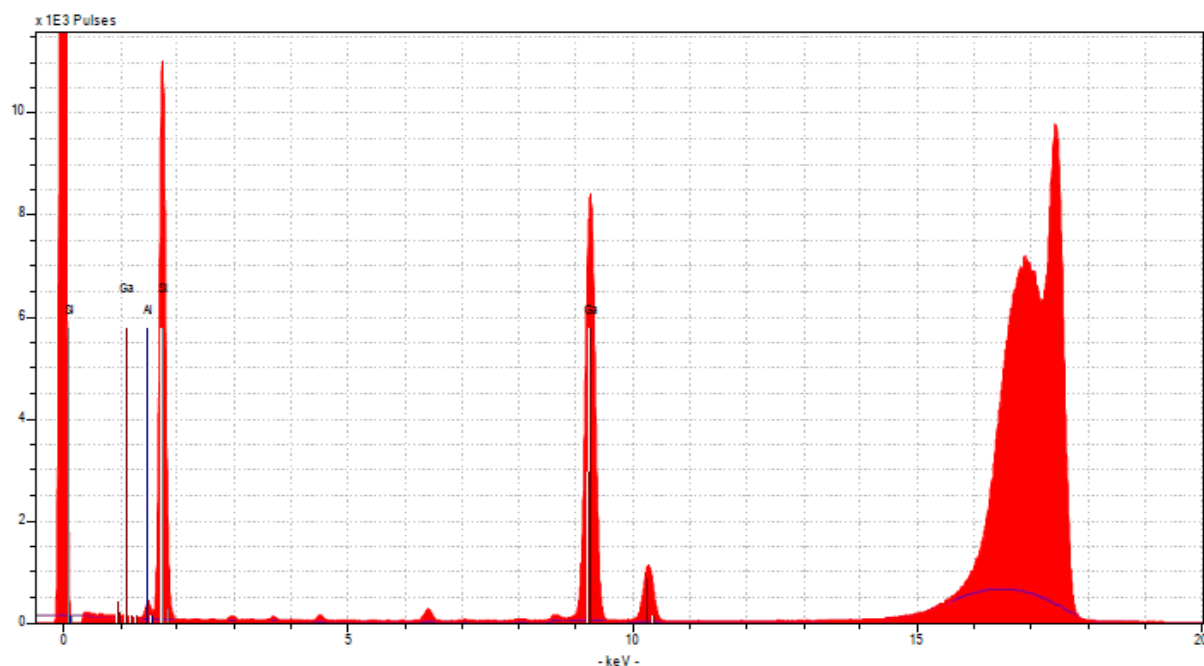


Figura 40.

Espectros de micro fluorescencia de rayos X de la muestra M5

**Tabla 24.**

Resultados obtenidos de la determinación de sodio en muestras de zeolitas por XRF

Muestra	Concentración de silicio (mg/L)	Concentración de aluminio (mg/L)	Moles SiO ₂	Moles Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ error
M1	7579.6	2696	0.00094475	0.00017487	5.40	3.84
M2	2580	382.9	0.00032158	2.483×10 ⁻⁵	12.94	0.46
M3	1926.3	735.2	0.0002401	4.768×10 ⁻⁵	5.03	1.37
M4	3889	308.3	0.00048474	1.999×10 ⁻⁵	24.24	5.39
M5	2142.8	128.8	0.00026709	8.354×10 ⁻⁶	31.96	6.53

Los resultados obtenidos para la relación SiO₂/Al₂O₃ mediante la técnica de micro fluorescencia de Rayos X (XRF) se aproximan más al valor proporcionado por el fabricante en comparación con los resultados obtenidos mediante Análisis de absorción Atómica (FAAS), como se detalla en la

tabla 19. Sin embargo, los porcentajes de error de μ -XRF son significativamente más altos en comparación con los obtenidos mediante Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP).

Se observa un aumento notable en el porcentaje de error en las muestras M4 y M5, que son las más desaluminizadas. Este incremento en el error sugiere que la precisión de las técnicas analíticas puede verse afectada por el grado de desaluminización de las muestras. Además, al realizar la comparación utilizando la prueba t de Student entre los datos de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidos por ICP-OES y los datos de las otras técnicas, se encuentra una diferencia significativa en las medias. Según los resultados presentados en la tabla 25, solo las muestras M2 y M5 no presentan diferencias estadísticamente significativas respecto a los datos obtenidos por ICP-OES. Esto indica que, en general, los resultados de ICP-OES son significativamente diferentes de los obtenidos por μ -XRF y FAA, excepto en las muestras mencionadas.

Tabla 25.

Resultado de la prueba t-student para la media de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por medio de ICP-OES y μ -XRF. Dos grados de libertad, $\alpha = 0.05$ y $t_{crit} = 2.776$

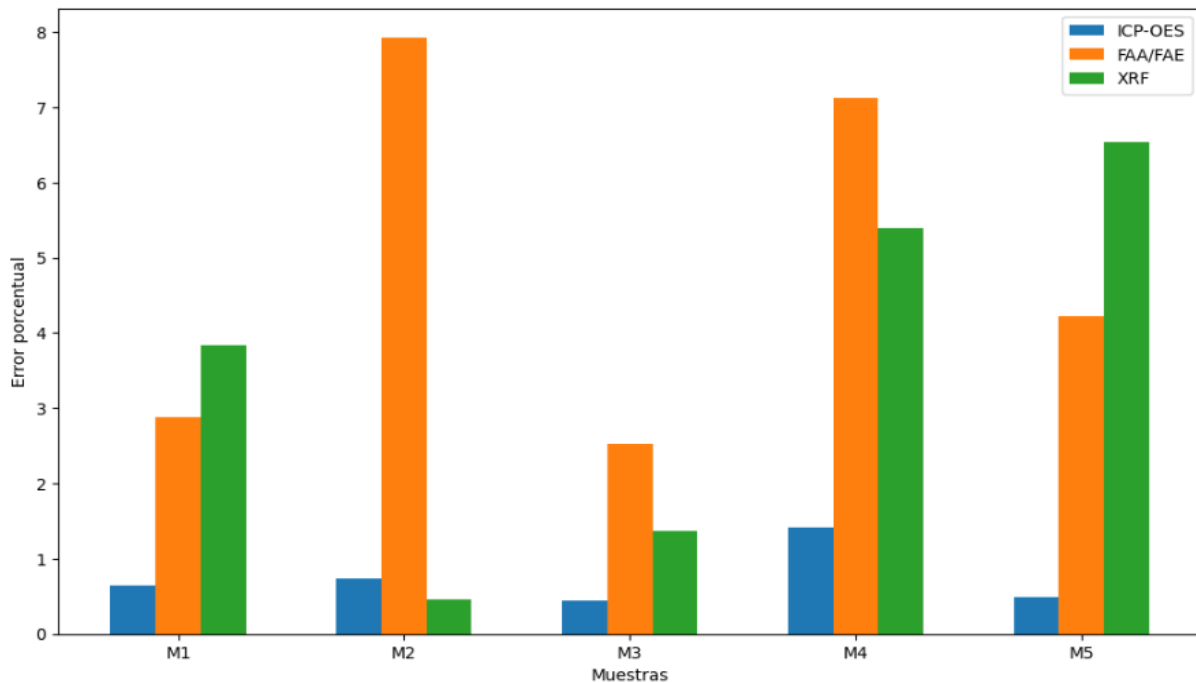
Muestra	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Obtenido por ICP-OES	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Obtenido por XRF	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de referencia	t-calculado	P-value
M1	5,22	5.40	5,2	-4.595	0.0442
M2	13,05	12.94	13	1.496	0.2732
M3	5,17	24.24	5,1	5.714	0.0293
M4	23,05	5.03	23	-5.128	0.0360
M5	30,07	31.96	30	-2.732	0.1119

Al evaluar el porcentaje de error de las diferentes técnicas de análisis, como se ilustra en la figura 41, se observa que la técnica absorción atómica de llama (FAAS) presenta el desempeño menos favorable. Esta técnica muestra porcentajes de error significativamente altos en

comparación con las otras metodologías empleadas. En contraste, la técnica de micro fluorescencia de Rayos X (μ -XRF) presenta una reducción en el porcentaje de error, aunque este sigue siendo considerablemente alto. Por otro lado, la técnica de Espectrometría de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP) destaca por su desempeño superior. Esta técnica mantiene errores inferiores al tres por ciento en todas las muestras analizadas. El bajo porcentaje de error asociado con ICP sugiere que es la técnica más precisa y confiable para la determinación de elementos como silicio y aluminio en materiales basados en aluminosilicatos. Este desempeño superior de ICP resalta su idoneidad para aplicaciones en las que la exactitud y la precisión son cruciales para la obtención de resultados fiables y consistentes.

Figura 41.

Error porcentual de la relación SIO_2/AL_2O_3 obtenidos de todas las técnicas



5. Conclusiones

La implementación de la metodología basada en digestión asistida por microondas y espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP-OES) ha demostrado ser altamente efectiva para la determinación de aluminio, silicio, cadmio, litio y sodio en aluminosilicatos, comparando con técnicas analíticas como la absorción atómica y la micro fluorescencia de rayos X. Los rangos lineales alcanzados con ICP-OES fueron superiores, lo que permitió una mayor flexibilidad en la medición de concentraciones. Además, los límites de detección y cuantificación obtenidos con ICP-OES fueron notablemente más bajos, lo que contribuyó a una mayor sensibilidad en el análisis. La técnica también mostró una alta precisión y veracidad, cumpliendo con las normativas internacionales y coincidiendo estrechamente con los valores proporcionados por los fabricantes para las muestras de zeolitas, particularmente en la determinación de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En comparación, la absorción atómica y la micro fluorescencia de rayos X presentaron limitaciones significativas en términos de precisión y rango de detección. Aunque los resultados obtenidos para cadmio, litio y sodio con absorción atómica fueron consistentes con los de ICP-OES, la técnica de ICP-OES ofreció coeficientes de variación considerablemente menores, indicando una mayor estabilidad y reproducibilidad. Estos hallazgos posicionan a ICP-OES como la técnica analítica más eficaz para estos elementos, destacándose por su capacidad para proporcionar resultados precisos y fiables en un amplio rango de concentraciones. En consecuencia, ICP-OES se establece como el método más adecuado para la determinación de aluminio, silicio, cadmio, litio y sodio en aluminosilicatos.

Referencias

- AEFI, A. E. de F. de la I. (2001). *Validación de Métodos Analíticos* (Hewlett Packard).
- Ahumada, D. A., Paredes, C., Abella, J., & González, I. (2023). *Validación de métodos en el análisis químico cuantitativo* (1.^a ed.). INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGÍA DE COLOMBIA. https://inm.gov.co/web/wp-content/uploads/2023/05/Guia_ValidacionMetodosAnalisisQuimicoCuantitativo-16.pdf
- Armbruster, T. and Gunter, M.E. 2001. Crystal structure of natural zeolites. In Bish, D.L. Ming, D.W. (Eds). *Natural Zeolites: occurrence, properties, applications*. Mineralogical Society of America, Geochemical Society 45: 1 – 68.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. En *CRC Press eBooks*. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>.
- Baerlocher, C., Meier, W., & Olson, D. (2007). Atlas of Zeolite Framework Types. En *Elsevier eBooks*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-53064-6.x5186-x>
- Barton, C.D. 2002. Clay Minerals. In: Rattan Lal, comp., ed. *Encyclopedia of Soil Science*. New York, New York: Marcel Dekker: 187-192.
- Bonizzoni, G., & Vassallo, E. (2002). Plasma physics and technology; industrial applications. *Vacuum*, 64(3-4), 327-336. [https://doi.org/10.1016/s0042-207x\(01\)00341-4](https://doi.org/10.1016/s0042-207x(01)00341-4).
- Chester, A. W., & Derouane, E. G. (2009). Zeolite Chemistry and Catalysis. En *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9678-5>.
- Chikanbanjar, N., Semwal, N., & Jyakhwa, U. (2020). *A Review Article on Analytical Method Validation. 1*, 48-58.

Crubellati, R., Riso, C., Beita-Sandí, W., Esparza, M., Campos, C., Peñaranda, S., Casas, S., Astorga, Y., Álvarez-Alonso, A., Ventura, F., Simone, P., Ramírez, N., Cordero, C., Rovira, D., & Rodríguez-Medina, R. (2009). *Aspectos prácticos de la validación e incertidumbre en mediciones químicas*.

Dean, J. R. (2005). *PRACTICAL INDUCTIVELY COUPLED PLASMA SPECTROSCOPY*. John Wiley & Sons Ltd.

Douvris, C., Vaughan, T., Bussan, D., Bartzas, G., & Thomas, R. (2023). How ICP-OES changed the face of trace element analysis: Review of the global application landscape. *Science Of The Total Environment*, 905, 167242. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2023.167242>.

EuroLab España, P.P. Morillas, & y colaboradores. (2016). *Guía Eurachem: La Adecuación al Uso de los Métodos Analíticos Una Guía de Laboratorio para Validación de Métodos y Temas Relacionados* (1a ed). Disponible en www.eurachem.org.

Farkaš, A., Rožić M. and Barbarić-Mikočević, Ž.: Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia. *Journal of*

Garten, R. P. H. (1994). Topical Problems in Elemental Analysis of Advanced Ceramic Materials. *Journal Of The Chinese Chemical Society*, 41(3), 259-274. <https://doi.org/10.1002/jccs.199400037>.

Harnly, J. M., Smith, C. M. M., Wichems, D. N., Ivaldi, J. C., Lundberg, P. L., & Radziuk, B. (1997). Use of a Segmented Array Charge Coupled Device Detector for Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry With Graphite Furnace Atomization. *Journal Of Analytical Atomic Spectrometry*, 12(6), 617-627. <https://doi.org/10.1039/a608440k>.

Hill, S. J. (2007). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. Blackwell Publishing.

Inglezakis, V. J. (2005). The concept of “capacity” in zeolite ion-exchange systems. *Journal Of Colloid And Interface Science*, 281(1), 68-79. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.082>

Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). *Handbook of Natural Zeolites*. Bentham Science Publishers.

JCGM, Joint Committee for Guides in Metrology (2012). *International Vocabulary of Metrology - Basic and General Concepts and Associated Terms*. Volumen 3. Bureau International des Poids et Measures (véanse páginas 1, 2, 6, 27, 31, 38, 47, 48, 56, 70).

Jiménez Heinert, M. E., Grijalva Endara, A. de las M., & Ponce Solórzano, H. X. (2020). *Plasma acoplado inductivamente en espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES)*.

RECIMUNDO, 4, 4-12. [https://doi.org/10.26820/recimundo/4.\(4\).octubre.2020.4-12](https://doi.org/10.26820/recimundo/4.(4).octubre.2020.4-12).

Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2021). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, 15(3), 666-688. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>.

Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2021b). Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry (ICP-OES): a Powerful Analytical Technique for Elemental Analysis. *Food Analytical Methods*, 15(3), 666-688. <https://doi.org/10.1007/s12161-021-02148-4>.

L. H. J. Lajunen. (1992). *Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission*, 2a. ed., caps. 4-6, Royal Society of Chemistry.

Lee, Y., Vogt, T., Hriljac, J. A., Parise, J. B., Hanson, J. C., & Kim, S. J. (2002). Non-framework cation migration and irreversible pressure-induced hydration in a zeolite. *Nature*, 420(6915), 485-489.

Limit of detection. (2014). In *The IUPAC Compendium of Chemical Terminology*. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC).

Mafra, L., Vidal-Moya, J. A., & Blasco, T. (2012). Structural characterization of zeolites by advanced solid state NMR spectroscopic methods. In *Annual reports on NMR spectroscopy* (Vol. 77, pp. 259-351). Academic Press.

Manning, T. J., & Grow, W. R. (1997). Inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry. *The Chemical Educator*, 2(1), 1-19.

<https://doi.org/10.1007/s00897970103a>

McHale, J.L. (2017). *Molecular Spectroscopy* (2nd ed.). CRC Press.
<https://doi.org/10.1201/9781315115214>

Naderi, K., Bahmanzadegan, F., Parizad, B., Ghaemi, A., & Shahhosseini, S. (2024). Comprehensive Analysis of O₂ and N₂ adsorption on Kaolin-Derived zeolites: experimental and computational insights. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(37), 16061–16076.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.4c01686>.

Norma ISO 3534-1 (2006). *Statistics - Vocabulary And Symbols - Part 1: General Statistical Terms And Terms Used In Probability*. ISO. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization (véanse páginas 47,49, 56).

Norma ISO/IEC 17025 (2017). *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*. ISO/IEC. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization e International Electrotechnical Commission (véanse páginas 2, 3).

- Perelonia, K. B. S., Benitez, K. C. D., Banicod, R. J. S., Tadifa, G. C., Cambia, F. D., & Montojo, U. M. (2021). Validation of an analytical method for the determination of cadmium, lead and mercury in fish and fishery resources by graphite furnace and Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry. *Food Control*, *130*, 108363.
<https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108363>.
- Pinkas, Jiri. (2005). Chemistry of silicates and aluminosilicates. *Ceramics - Silikaty*. 49. 287-298.
- Ramakrishna, T., West, P. W., & Robinson, J. W. (1967). The determination of aluminum and beryllium by atomic absorption spectroscopy. *Analytica Chimica Acta*, *39*, 81–87.
[https://doi.org/10.1016/s0003-2670\(01\)80457-8](https://doi.org/10.1016/s0003-2670(01)80457-8)
- Salahudeen, N. (2022). A review on Zeolite: Application, synthesis and Effect of synthesis parameters on product properties. *Chemistry Africa*, *5*(6), 1889–1906.
<https://doi.org/10.1007/s42250-022-00471-9>.
- Shabir, G. A. (2003). Validation of high-performance liquid chromatography methods for pharmaceutical analysis. *Journal of Chromatography A*, *987*(1-2), 57-66.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(02\)01536-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(02)01536-4).
- Skoog, D. A., Crouch, S. R., & Holler, F. J. (2008). *Principios de análisis Instrumental*. Cengage Learning Editores.
- Smith, J. V. (1988). Topochemistry of zeolites and related materials. 1. Topology and geometry. *Chemical Reviews*, *88*(1), 149–182. <https://doi.org/10.1021/cr00083a008>
- Thakur, S. (2007). Atomic emission spectroscopy. En *Elsevier eBooks* (pp. 23-48).
<https://doi.org/10.1016/b978-044451734-0.50005-3>

Townsend, R. P., & Coker, E. N. (2001). Ion exchange in zeolites. In *Studies in surface science and catalysis* (Vol. 137, pp. 467-524). Elsevier.

Watling, T. C., & Rees, L. V. (1994). Ion exchange in zeolite EU-1: Part 1. The effect of ratio. *Zeolites*, 14(8), 687-692. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(94\)90126-0](https://doi.org/10.1016/0144-2449(94)90126-0)

Weitkamp, J. (2000). Zeolites and catalysis. *Solid State Ionics*, 131(1-2), 175-188. [https://doi.org/10.1016/s0167-2738\(00\)00632-9](https://doi.org/10.1016/s0167-2738(00)00632-9)

What is Atomic Spectroscopy of Elements?- Oxford Instruments. (s. f.).

<https://andor.oxinst.com/learning/view/article/atomic-spectroscopy>.

ANEXOS

Anexo 1. Código de estudio de linealidad

```
import pandas as pd
import numpy as np
import statsmodels.api as sm
import matplotlib.pyplot as plt
from scipy.stats import f

# Cargar datos
data = pd.read_excel('./Na.xlsx', header=0)

# Función para evaluar la linealidad
def check_linearity_f_test(data, min_segment_size=3, alpha=0.05):
    concentrations = data['a']
    responses = data['b']
    results = []

    for start in range(len(concentrations) - min_segment_size + 1):
        for end in range(start + min_segment_size, len(concentrations) + 1):
            segment_concentrations = concentrations[start:end]
            segment_responses = responses[start:end]

            X_segment = sm.add_constant(segment_concentrations)
            model_segment = sm.OLS(segment_responses, X_segment).fit()

            # Prueba F para la significancia del modelo
            f_statistic = model_segment.fvalue
            p_value = model_segment.f_pvalue
```

```

r_squared = model_segment.rsquared
dfn = len(segment_concentrations) - 1 # Grados de libertad del numerador
dfd = len(segment_concentrations) - 2 # Grados de libertad del denominador
f_critical = f.ppf(1 - alpha, dfn, dfd) # Valor crítico de F para el intervalo de confianza

```

dado

```

results.append({
    'start_concentration': segment_concentrations.iloc[0],
    'end_concentration': segment_concentrations.iloc[-1],
    'concentrations': segment_concentrations.tolist(),
    'responses': segment_responses.tolist(),
    'f_statistic': f_statistic,
    'f_critical': f_critical,
    'p_value': p_value,
    'r_squared': r_squared,
    'length': segment_concentrations.iloc[-1] - segment_concentrations.iloc[0]
})

```

```
return pd.DataFrame(results)
```

```
# Evaluar linealidad en todos los posibles intervalos
```

```
linearity_results = check_linearity_f_test(data)
```

```
# Filtrar segmentos con alta linealidad
```

```

high_linearity_segments = linearity_results[
    (linearity_results['r_squared'] > 0.9995) &
    (linearity_results['p_value'] < 0.05) &
    (linearity_results['f_statistic'] > linearity_results['f_critical'])
]

```

```

# Encontrar el mejor intervalo lineal
if not high_linearity_segments.empty:
    best_segment = high_linearity_segments.loc[high_linearity_segments['length'].idxmax()]
    start_concentration = best_segment['start_concentration']
    end_concentration = best_segment['end_concentration']
else:
    print("No se encontró un intervalo lineal significativo.")
    start_concentration, end_concentration = None, None

# Graficar la curva de calibración con el intervalo lineal
plt.figure(figsize=(10, 6))
plt.scatter(data['a'], data['b'])

if start_concentration is not None and end_concentration is not None:
    # Resaltar el mejor intervalo lineal
    linear_interval_data = data[(data['a'] >= start_concentration) & (data['a'] <=
end_concentration)]

    plt.plot(linear_interval_data['a'], linear_interval_data['b'], 'r--', label=f'Intervalo lineal
{start_concentration:.2f} - {end_concentration:.2f}')

    plt.axvspan(start_concentration, end_concentration, color='green', alpha=0.3)

plt.xlabel('mg Na/L', fontsize=18)
plt.ylabel('Intensidad (U.A)', fontsize=18)
plt.xticks(fontsize=16)
plt.yticks(fontsize=16)

plt.legend(fontsize=16) # Asegurarse de que la leyenda se muestre y ajustar el tamaño de la
fuente

output_image = './Linealidad-Na.png'
plt.savefig(output_image, dpi=300, bbox_inches='tight')
plt.show()

```

```

# Análisis de linealidad en el mejor intervalo
if start_concentration is not None and end_concentration is not None:
    X_full = sm.add_constant(data['a'])
    model_full = sm.OLS(data['b'], X_full).fit()

    X_linear = sm.add_constant(linear_interval_data['a'])
    model_linear = sm.OLS(linear_interval_data['b'], X_linear).fit()

print("\nAnálisis de Linealidad Completo")
print(f"Mejor intervalo lineal: {start_concentration:.2f} - {end_concentration:.2f}")
print("Resumen del modelo en todo el rango de datos:")
print(model_full.summary())
print("\nResumen del modelo en el mejor intervalo lineal:")
print(model_linear.summary())

# Imprimir y guardar la tabla del mejor intervalo lineal
if start_concentration is not None and end_concentration is not None:
    best_interval_data = linearity_results[
        (linearity_results['start_concentration'] == start_concentration) &
        (linearity_results['end_concentration'] == end_concentration)
    ]

    print("\nTabla del Mejor Intervalo Lineal:")
    print(best_interval_data[['start_concentration', 'end_concentration', 'concentrations',
'responses', 'f_statistic', 'f_critical', 'p_value', 'r_squared']])

# Guardar como archivo de Excel
best_interval_data.to_excel('mejor_intervalo_lineal.xlsx', index=False)
print("\nLa tabla del mejor intervalo lineal se ha guardado en 'mejor_intervalo_lineal.xlsx'")

```