

ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL



**FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICAS Y AMBIENTALES**

PROYECTO DE TITULACIÓN

PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE:

**“MAGÍSTER EN GESTIÓN INTEGRAL DE LABORATORIOS DE
QUÍMICA”**

TEMA:

**VALIDACIÓN DE UN MÉTODO DE ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN
ATÓMICA PARA LA CUANTIFICACIÓN DE COBRE EN MUESTRAS SÓLIDAS
METALÚRGICAS**

AUTOR:

PARRA PÉREZ JOSELYNE BRIGGITTE

Guayaquil - Ecuador

2025

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

RESUMEN

Este estudio presenta la validación de un método analítico basado en espectrofotometría de absorción atómica (EAA) para la cuantificación de cobre en muestras solidas metalúrgicas, con el objetivo de establecer un procedimiento confiable y reproducible para satisfacer las necesidades analíticas de la industria. La investigación sigue los lineamientos del SAE, evaluando parámetros clave de desempeño como límite de detección (LOD), límite de cuantificación (LOQ), linealidad, precisión, exactitud, robustez. El diseño experimental incluyo el uso de materiales de referencia certificados y comparaciones Inter laboratorio con un Organismo Evaluador de la Conformidad (OEC) acreditado. Los resultados mostraron un LOD de 0.0075ppm, un LOQ de 0.025ppm y un coeficiente de determinación R^2 de 0.9980, indicando una excelente linealidad. La precisión intermedia presento un %RSD inferior al 2% en todos los niveles de concentración, mientras que la recuperación osciló entre 80% y 120%, confirmando la selectividad del método. Además, se comprobó la robustez frente a variaciones controladas de condiciones experimentales. La comparación interlaboratorio evidenció la concordancia de los resultados obtenidos con los valores reportados por el OEC, consolidando la confiabilidad y exactitud del método validado como una herramienta analítica eficiente y económica para la industria metalúrgica.

Palabras Clave: validación, espectrofotometría de absorción atómica, muestras sólidas, cuantificación de cobre, análisis metalúrgico

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ABSTRACT

This study presents the validation of an analytical method based on atomic absorption spectrophotometry (AAS) for the quantification of copper in metallurgical solid samples, with the objective of establishing a reliable and reproducible procedure to satisfy the analytical needs of the industry. The research follows the SAE guidelines, evaluating key performance parameters such as limit of detection (LOD), limit of quantification (LOQ), linearity, precision, accuracy, robustness. The experimental design included the use of certified reference materials and interlaboratory comparisons with an accredited Conformity Assessment Body (OEC). The results showed an LOD of 0.0075ppm, a LOQ of 0.025ppm and a coefficient of determination R^2 of 0.9980, indicating excellent linearity. The intermediate precision presented a %RSD of less than 2% at all concentration levels, while the recovery ranged between 80% and 120%, confirming the selectivity of the method. In addition, robustness against controlled variations of experimental conditions was checked. The interlaboratory comparison evidenced the agreement of the results obtained with the values reported by the OEC, consolidating the reliability and accuracy of the validated method as an efficient and economical analytical tool for the metallurgical industry.

Keywords: validation, atomic absorption spectrophotometry, solid samples, copper quantification, metallurgical analysis

Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

DEDICATORIA

A mi madre María Teresa Pérez

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

AGRADECIMIENTO

A mi familia por su amor incondicional su paciencia y su apoyo constante en cada paso de mi camino académico. También agradezco a mis profesores quienes con su dedicación y enseñanza sembraron en mí el conocimiento y las herramientas necesarias para afrontar este reto. A mis compañeros de estudio por compartir momentos de aprendizaje y apoyo mutuo que enriquecieron esta etapa. Asimismo, extendiendo mi agradecimiento a las instituciones y personas que colaboraron directa o indirectamente con este proyecto brindando mis recursos y oportunidades para su desarrollo. Este logro es el resultado del esfuerzo colectivo y el apoyo invaluable de todos ustedes.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

DECLARACIÓN EXPRESA

La responsabilidad por los hechos y doctrinas expuestas en este Proyecto de Titulación me corresponde exclusivamente y ha sido desarrollado respetando derechos intelectuales de terceros conforme las citas que constan en el documento, cuyas fuentes se incorporan en las referencias o bibliografías. Consecuentemente este trabajo es de mi total autoría. El patrimonio intelectual del mismo corresponde exclusivamente a la ESCUELA SUPERIOR POLITÉCNICA DEL LITORAL.

En virtud de esta declaración, me responsabilizo del contenido, veracidad y alcance del Trabajo de Titulación referido.

Parra Pérez Joselyne Brigitte

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

TRIBUNAL DE GRADUACIÓN

Joel Vielma Puente, PhD.
PRESIDENTE

María José Morales, MSc.
TUTOR

Cesar Augusto Araque, PhD.
DOCENTE EVALUADOR

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ABREVIATURAS O SIGLAS

ANOVA	Análisis de Varianza
AOAC	Asociación de Químicos Analíticos oficial
EAA:	Espectroscopia de Absorción Atómica
ETAAS	Espectroscopia de Absorción Atómica con Horno de Grafito
ICHQ2	Guía Q2 del Consejo Internacional de Armonización
ICP–OES:	Espectroscopia de Emisión Óptica con Plasma Acoplado Inductivamente
IEC:	Comisión Electrotécnica Internacional
ISO:	Organización Internacional de Normalización
LOD:	Límite de detección
LOQ:	Límite de cuantificación
MRC:	Material de Referencia Certificado
OEC:	Organismo Evaluador de la Conformidad
RSD:	Desviación Estándar Relativa

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

TABLA DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1.....	1
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Descripción del problema	2
1.3. Objetivos.....	3
Objetivo General:	3
Objetivo General:	3
1.4. Hipótesis	4
1.5. Alcance	4
Capítulo 2	5
2. MARCO TEÓRICO	5
2.1 Cobre.....	5
2.1.3 Introducción a la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)	7
2.2 Relación Absorción de Luz – Concentración del Analito	7
2.2.1 Ley combinada de Lambert – Beer	7
2.3 Ventajas y Limitaciones de la EAA frente a otros métodos analíticos.	8
2.3.1 Costo:	8
2.3.2 Accesibilidad	8
2.3.3 Sensibilidad	9
2.4 Aplicaciones	9
Capítulo 3	17
3 METODOLOGÍA.....	17
3.1 Enfoque de la investigación.....	17
3.1.1 Tipo de investigación	17
3.1.2 Diseño de la Investigación	17
Capítulo 4	29
4. RESULTADOS	29
4.1 Desarrollo del diseño experimental a seguir durante el proceso de validación del método analítico en términos de los criterios generales del SAE y	

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Evaluación de parámetros de desempeño (LOD y LOQ, linealidad, precisión, exactitud, robustez).	29
4.1.1 Límite de Cuantificación y Detección	29
4.1.2 Linealidad	30
4.1.3 Exactitud	31
4.1.4 Reproducibilidad y Repetitividad	32
4.1.5 Robustez.....	33
4.1.6 Control Interno	34
4.2 Comparación Inter laboratorio con un Organismo Evaluador de la Conformidad (OEC) Acreditado.	35
CAPÍTULO 5.....	36
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	36
5.1 Conclusiones	36
5.2 Recomendaciones	37
6. Referencias	38
7. Apéndices y anexos.....	41

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

LISTADO DE FIGURAS

Figura 3.1 Métodos Y Técnicas.....	19
Figura 4.1 Residuos.....	31
Figura A.1 Curva de Calibración.....	41
Figura B.1 Datos Obtenidos Experimentalmente	41
Figura E.1 Resultados OEC.....	45
Figura F.1 Especificaciones CRM.....	45
Figura G.1 Certificado de Calidad CRM	46

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

LISTADO DE TABLAS

Tabla 3.1 Preparación de Estándares	20
Tabla 3.2 Objetivos de Validación	22
Tabla 3.3 Especificaciones de Material de Referencia	23
Tabla 4.1 Determinación de Límite de Detección y Límite de Cuantificación	29
Tabla 4.2 Estadística de Regresión	30
Tabla 4.3 Análisis de Varianza (ANOVA)	30
Tabla 4.4 Determinación de la Exactitud	31
Tabla 4.5 Análisis de Varianza	32
Tabla 4.6 %RSD	33
Tabla 4.7 Evaluación de Robustez	33
Tabla 4.8 Control Interno	34
Tabla 4.9 Comparación Inter Laboratorio	35

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 1

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Antecedentes

La determinación exacta de cobre en muestras solidas metalúrgicas es esencial en varias aplicaciones industriales y de investigación. El método de espectroscopia de absorción atómica (EAA) se ha establecido como un método fiable para la identificación de metales en diversas matrices.

Según Sleimi et al. [1], se contrastaron diversos procedimientos de digestión acida, como la combinación de ácido nítrico con perclórico, con el fin de garantizar una adecuada extracción del cobre en suelos contaminados. Los hallazgos indicaron que la elección del método de digestión tiene un impacto considerable en la recuperación de cobre, destacando el empleo de mezclas acidas y la digestión en caliente como uno de los más eficaces.

Además, estudios han evidenciado que el método AAS es preciso para el estudio de metales pesados en suelos, donde se reportan niveles considerables de cobre a causa de actividades industriales y urbanas. Estas investigaciones enfatizan la relevancia de una correcta preparación de las muestras a través de digestión acida, dado que la composición de la matriz puede influir en la obtención y cuantificación de los metales [2].

La aplicación de absorción atómica la cuantificación de cobre no es un proceso nuevo, ya que se realizan experimentaciones en diferentes tipos de muestra como la validación del método de espectroscopia de absorción atómica de llama para la determinación de Cobre y Zinc presentes en agua cruda y tratada. [3]

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Se han realizado estudios que emplean la técnica de digestión estándar con cuatro ácidos, en combinación con la Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), para la determinación de cobre, molibdeno y hierro en muestras geológicas.[4]

Estas investigaciones proporcionan un fundamento para la creación de un protocolo de validación para la cuantificación de cobre en muestras solidas metalúrgicas empleando AAS, demostrando la importancia del método en la obtención de resultados fiables y repetibles.

1.2. Descripción del problema

La determinación precisa del contenido de cobre en muestras sólidas metalúrgicas es crucial para la industria minera y metalúrgica, ya que este metal tiene aplicaciones fundamentales en diversas áreas, desde la fabricación de productos eléctricos hasta la producción de aleaciones. Los métodos tradicionales, como la espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES), son ampliamente reconocidos por su precisión y capacidad para analizar elementos en niveles traza. Sin embargo, estos métodos suelen ser costosos y requieren equipos altamente especializados y personal capacitado, lo que puede limitar su implementación en laboratorios con recursos más modestos [4].

Por otro lado, la espectrofotometría de absorción atómica (AAS) se presenta como una alternativa más económica y accesible. Esta técnica no solo simplifica el proceso analítico, sino que también puede ser adecuada para la cuantificación de cobre en matrices sólidas, lo que es especialmente relevante en el contexto de la industria metalúrgica. Sin embargo, antes de implementar un nuevo método, es esencial validar su precisión y confiabilidad para garantizar que los datos obtenidos sean de alta calidad y útiles para la toma de decisiones [5].

Actualmente, el laboratorio de la empresa no cuenta con un método establecido para la detección de cobre en muestras sólidas metalúrgicas, lo que ha generado

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

un vacío en la capacidad de respuesta a la creciente demanda de análisis por parte del área de producción. Esta situación pone de relieve la necesidad de desarrollar y validar un método de espectrofotometría de absorción atómica específico para estas muestras, con el objetivo de satisfacer las necesidades internas y asegurar la precisión de las mediciones de cobre.

Así, la validación de un método analítico eficaz no solo contribuirá a mejorar la calidad del proceso de producción, sino que también permitirá al laboratorio cumplir con los estándares de control de calidad requeridos en la industria. Esto, a su vez, podría tener un impacto positivo en la rentabilidad y sostenibilidad de la empresa.

Todo esto conlleva a plantear la siguiente pregunta de la investigación: ¿Es confiable y preciso el método de espectrofotometría de absorción atómica para la cuantificación de cobre en muestras sólidas metalúrgicas, y cómo puede ser validado para cumplir con los estándares de calidad requeridos en la industria?

1.3. Objetivos

Objetivo General:

- Validar un método por espectrofotometría de absorción atómica para la cuantificación de cobre en muestras sólidas metalúrgicas.

Objetivos Específicos :

- Desarrollar el diseño experimental a seguir durante el proceso de validación del método analítico en términos de los criterios generales del SAE.
- Evaluar los parámetros de desempeño: LOD y LOQ, linealidad, precisión, exactitud, robustez.
- Demostrar la confiabilidad de los resultados analíticos por medio de una comparación Inter laboratorio con un Organismo Evaluador de la Conformidad (OEC) Acreditado.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

1.4. Hipótesis

El método analítico validado cumple con los objetivos establecidos en el diseño experimental y puede ser aplicado correctamente en las condiciones del laboratorio.

1.5. Alcance

Validar y demostrar que el método por espectrofotometría de absorción atómica cumple con las necesidades analíticas que garanticen los resultados emitidos por el laboratorio para la cuantificación de cobre en muestras sólidas metalúrgicas. Este proyecto se realizará en un periodo de 5 meses. Las muestras se tomarán del proceso de concentración de minerales ricos en cobre y ayudará a que el laboratorio extienda sus servicios al implementar un nuevo método analítico.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Capítulo 2

2. MARCO TEÓRICO

2.1 Cobre

El cobre es un metal ampliamente utilizado, reconocido por su apariencia metálica y su característico color pardo rojizo. Frecuentemente se encuentra agregado con otros metales como el oro, plata, bismuto y plomo, apareciendo en pequeñas partículas en rocas, aunque se han hallado masas compactas de hasta 420 toneladas. El cobre se encuentra en su estado natural, pero la mayoría se extrae de menas oxidadas y sulfuradas provenientes de diferentes lugares del mundo. Gracias al consumo de sus minerales domésticos de mejor calidad, los yacimientos de Sudamérica y África han ganado relevancia [6].

El cobre es un elemento esencial en la geología global debido a su amplia distribución en diversos tipos de yacimientos minerales. A nivel mundial, los depósitos mas importantes de cobre se encuentran en sistemas de pórfidos cupríferos, vetas hidrotermales y depósitos sedimentarios, asociados comúnmente con regiones tectónicamente activas. En estos depósitos, el cobre se presenta en forma de sulfuros como calcopirita, bornita y calcosina, además de óxidos como cuprita y malaquita. En el caso del análisis de arenas, el cobre puede ser cuantificado mediante técnicas como la espectroscopia de absorción atómica, donde se emplean métodos de preparación de muestras como disoluciones acidas y digestión para liberar el metal de la matriz mineral. Este análisis permite determinar las concentraciones de cobre en arenas metalúrgicas como herramienta para explorar nuevos yacimientos y monitorear procesos.[7]

Ecuador tiene un enorme potencial debido a su ubicación en la Cordillera de los Andes, parte del cinturón metalogénico que incluye países como Chile y Perú, los mayores productores mundiales de cobre. En Ecuador, destacan proyectos de gran envergadura como Mirador y Panantza – San Carlos, que albergan grandes reservas de pórfidos de cobre. A nivel mundial, Chile lidera la producción con

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

yacimientos emblemáticos como Chuquicamata y Escondida, mientras que Perú ocupa el segundo lugar gracias a minas como las Bambas y Antamina. Ecuador está emergiendo como un jugador clave en el mercado global del cobre.[7].

2.1.1 Proceso de concentración de Cobre

Los minerales de cobre de mayor calidad poseen un porcentaje muy reducido de metal, lo que implica que la primera etapa de su fabricación es un proceso de concentración. Los sulfuros se procesan, trituran y concentran mediante flotación para obtener un producto cuyo porcentaje de cobre es aproximadamente el 50%. Los óxidos no pueden concentrarse mediante flotación, por lo que se inicia con una lixiviación ácida y luego una precipitación sobre desechos de hierro, o bien mediante una extracción electrolítica. A continuación, ya es posible consumir el concentrado para disminuir el azufre y el arsénico. Después, se funde utilizando los fundentes apropiados en hornos eléctricos o de reverberación. Las impurezas de menor densidad se unen y se desplazan hacia la superficie en forma de escoria, mientras que las impurezas más suaves se unen y flotan hacia el alto en forma de escoria mientras el cobre, hierro, azufre y todos los metales preciosos forman un producto llamado mata en la parte inferior del horno.[6]

2.1.2 Calidad del Concentrado de Cobre

El porcentaje de cobre presente en estos minerales es conocido por los especialistas como "Ley del cobre" y su valor es variable (por ejemplo, si la ley fuese 1,2% significa que por cada mil kilos o tonelada métrica de mineral hay 12 kilos de cobre fino). Cuanto menor es la ley, menor es la cantidad de cobre contenido en el material mineralógico explotado en las minas, por esta razón gran parte de este material constituye desecho y se acumula en lugares especiales denominados botaderos una vez que el cobre ha sido debidamente separado.[7]

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.1.3 Introducción a la Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

La espectrofotometría de absorción atómica (EAA) es un método analítico empleado para establecer la cantidad de elementos metálicos presentes en una muestra. La base esencial de la EAA radica en la absorción de la luz por átomos en estado gaseoso. Durante el análisis, la muestra se sitúa en un sistema de atomización (como una llama o un horno de grafito), en el que los compuestos se separan y se liberan átomos libres en forma gaseosa. Cada elemento posee una longitud de onda específica que permite que sus átomos absorban luz. Cuando una fuente de luz que emite en la longitud de onda específica para el elemento a examinar ilumina la muestra en estado gaseoso, los átomos absorben dicha luz. La absorción de luz se relaciona directamente con la concentración del elemento presente en la muestra, conforme a la Ley de Lambert-Beer. Este proceso de interacción con la luz sucede ya que, en estado gaseoso, los átomos únicos se encuentran lo suficientemente distanciados y exentos de interacciones relevantes con otros átomos o moléculas. Esto posibilita que los electrones en los átomos absorban energía de la luz que entra y ejecuten transiciones a niveles energéticos superiores de forma eficaz. La absorción de energía está directamente vinculada a la concentración de átomos del elemento en la muestra y a la longitud del camino óptico de la luz a través de la nube de átomos.[8]

2.2 Relación Absorción de Luz – Concentración del Analito

La relación entre la absorción de luz y la concentración del elemento a analizar se define por medio de la ley fundamental de la absorción de la luz:

2.2.1 Ley combinada de Lambert – Beer

Esta ley establece que la cantidad de luz absorbida por una sustancia en una longitud de onda específica es proporcional a la concentración del analito en la muestra y a la longitud del trayecto óptico. Para la EAA, los átomos gaseosos de un elemento específico absorben luz en una longitud de onda específica, lo que facilita la cuantificación de su concentración en la muestra. [9]

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Un espectrofotómetro de absorción atómica es un instrumento en el cual estos principios se aplican al análisis cuantitativo práctico; este consiste en:
- Una fuente de luz para generar luz a la longitud de onda característica del elemento a analizar.
- Un atomizador para crear una población de átomos a analizar.
- Un monocromador para filtrar la luz a la longitud de onda característica.
- Un sistema óptico para dirigir a la luz desde la fuente a través de la población de átomos y hacia el monocromador.
- Un dispositivo sensitivo a la luz.
- Dispositivos electrónicos adecuados que midan la respuesta del detector y traduzcan esta respuesta en mediciones analíticas útiles.[9]

2.3 Ventajas y Limitaciones de la EAA frente a otros métodos analíticos.

2.3.1 Costo:

La Espectroscopia de Absorción Atómica es un método de costo más bajo tanto en términos de adquisición como de operación. Su equipo y los gases requeridos, como el oxígeno y el acetileno, resultan relativamente asequibles. Esto la convierte en perfecta para laboratorios pequeños con presupuesto restringidos o que necesitan examinar un único metal. Por otro lado, el ICP-AES demanda una mayor inversión, en particular por el costo del equipo y la utilización continua de argón, lo que eleva el costo operativo. Si en laboratorio se realizan análisis múltiple, el ICP-AES puede ser mejor a largo plazo.[10]

2.3.2 Accesibilidad

La EAA resulta más asequible en cuanto a simplicidad de manejo y mantenimiento. Necesita menos formación técnica, lo que lo convierte en una alternativa útil para laboratorios reducidos o para análisis con menos experiencia en métodos complejos. En contraste del ICP – AES, al ser un método más sofisticado, requiere personal altamente calificado, lo que podría restringir su operación.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.3.3 Sensibilidad

La EAA es particularmente efectiva en la identificación de trazas de elementos en el estudio de un único elemento, sobresaliendo por su exactitud en concentraciones bajas [11].

El ICP-AES posee un rango de detección más amplio y es menos propenso a interferencias matriciales en muestras complejas, lo que lo convierte en perfecto para el análisis de varios elementos en una única muestra, proporcionando un nivel superior de robustez y exactitud en matrices más diversas. La sensibilidad es extremadamente baja, lo que le permite detectar elementos traza, es decir, concentraciones muy bajas. El ICP-AES tiene una alta precisión, hasta partes por mil millones (ppb), y puede analizar docenas de elementos simultáneamente [12].

2.4 Aplicaciones

La espectroscopia de absorción atómica (EAA) es una de las técnicas más utilizadas para la identificación y cuantificación de más de 60 elementos en un amplio rango de concentraciones, desde $\mu\text{g/ml}$ hasta ng/ml , en una variedad de matrices. Su accesibilidad, simplicidad operativa y menor costo en comparación con otras técnicas la convierten en una herramienta ideal para aplicaciones en laboratorios de investigación y control de calidad. La EAA se emplea ampliamente en el análisis de aguas, muestras geológicas, materiales orgánicos, metales y aleaciones. [10].

Por otro lado, la espectroscopia de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente (ICP – AES) es una técnica analítica de alta sensibilidad y precisión, capaz de detectar la mayoría de los elementos de la tabla periódica en concentraciones de hasta partes por mil millones. Aunque el ICP – AES es especialmente valorado en aplicaciones avanzadas, como la producción de aleaciones específicas, su costo mas elevado y complejidad de operación limitan su uso a laboratorios especializados o industrias de alta tecnología. En contraste, la EAA se destaca como una alternativa mas asequible y versátil, especialmente en

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

casos donde no se requiere la extrema sensibilidad del ICP – AES, pero si una metodología confiable y eficiente para el análisis elemental. [13].

2.5 Validación de Métodos Analíticos

2.5.1 Norma ISO/IEC 17025

La norma ISO/IEC 17025 proporciona un esquema completo para la administración de calidad y las exigencias técnicas en los laboratorios. En sus directrices, se especifican elementos tales como la trazabilidad de las mediciones, la habilidad del personal, la infraestructura apropiada, la administración de equipos, la documentación de procedimientos y la validez de los métodos de ensayo.

Para validar los métodos analíticos, la normativa requiere que los laboratorios evidencien que sus métodos satisfacen los requisitos particulares para el objetivo al que están destinados. Esto abarca valorar la exactitud, precisión, especificidad, límite de detección, límite de cuantificación, linealidad, rango y robustez del método [14].

2.5.2 Lineamientos relevantes para la validación de métodos analíticos

- ICH Q2 (R1)

Es una normativa internacional que define estándares para la validación de métodos analíticos, especialmente en el sector farmacéutico. Según la ICH Q2(R1). El objetivo de la validación de un procedimiento analítico es demostrar que es adecuado para su propósito previsto. No es obligatoria a escala global, se percibe como un estándar mundial y es aceptada por numerosas autoridades reguladoras fuera de las regiones que componen la ICH, como en América Latina, Asia y otras regiones del planeta [15].

- AOAC Asociación Científica Dedicada a la Excelencia Analítica:

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Son guías proporcionadas por la AOAC (Association of Official Analytical Chemists) se utilizan ampliamente en la validación de métodos en áreas como la química de alimentos, productos agrícolas y medioambientales. Según la AOAC, la validación es el proceso de demostrar o confirmar las características de desempeño de un método de análisis. Este proceso de validación es independiente de la cuestión de la aceptabilidad o la magnitud de los límites de las características examinadas, que están determinadas por el propósito de la aplicación [16].

- **Eurachem**

Esta guía de Eurachem proporciona un método para valorar y evidenciar que los métodos analíticos satisfacen los estándares de calidad requeridos para su objetivo particular. La validación de métodos es un requisito importante en la práctica del análisis químico. La mayoría de los químicos analíticos son conscientes de su importancia, pero no siempre tienen claro por qué se debe realizar, cuándo y qué es lo que debe hacerse exactamente. Algunos analistas solían considerar la validación de métodos como algo que solo se puede hacer en colaboración con otros laboratorios y, por lo tanto, se abstenían de hacerlo [17].

2.6 Parámetros de validación:

2.6.1 Límite de Detección (LOD):

Este es el nivel más bajo de concentración del analito que el método puede detectar con un nivel de confianza especificado. Este concepto permite definir la concentración mínima a la cual el valor crítico se excederá con seguridad, indicando la presencia del analito. A esto se le denomina “límite de detección” (LOD), “valor mínimo detectable [17].

2.6.2 Límite de Cuantificación (LOQ):

Representa la concentración mínima de un analito que puede ser medida con un nivel de desempeño aceptable. Este término, "desempeño aceptable", es interpretado de distintas maneras según las guías, y puede incluir criterios como la

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

precisión, veracidad o incertidumbre de medición. Sin embargo, en la práctica, el LOQ suele calcularse siguiendo la mayoría de las convenciones, que definen este límite como la concentración del analito correspondiente a la desviación estándar obtenida en niveles bajos de concentración, multiplicada por un factor, kQ .

Es importante conocer la concentración más baja del analito que puede ser detectada por el método a un nivel de confianza especificado. Es decir, ¿a qué concentración real se excederá con seguridad el valor crítico descrito anteriormente? Los términos como “límite de detección” (LOD), “valor mínimo detectable”, o, en las directivas de la UE, son utilizados para este concepto. Es adicionalmente importante establecer el nivel más bajo en el cual el desempeño es aceptable para una aplicación típica. Este tercer concepto usualmente es referido como el límite de cuantificación (LOQ).[17]

2.6.3 Linealidad

Es la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o cantidad del analito en un rango definido. Se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones. La selección del rango y del número de puntos experimentales está estrictamente relacionado con la aplicación del método [18].

2.6.3.1 Métodos para Evaluar la Linealidad del Método

2.6.3.1.1 Coeficiente de correlación:

Para que el método se considere lineal, el coeficiente de correlación debe ser mayor que 0,999. Sin embargo, la forma de indicar la linealidad del método estudiado será realizar una prueba estadística de t (t de Student), en la cual se calculará la correlación lineal significativa (t_r) a partir de la hipótesis nula de no correlación entre las magnitudes estudiadas

2.6.3.1.2 Pendiente (conocida también como coeficiente de regresión).

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Indica la sensibilidad de calibración o del método y se expresa en unidades de respuesta sobre unidades de concentración o cantidad del analito. Se considera que, a mayor pendiente, mayor sensibilidad y que mientras más pequeño sea el coeficiente de variación de la pendiente mayor será la linealidad (coeficientes de variación de la pendiente mayores que el 5,0 % indican falta de linealidad).

2.6.3.1.3 Intercepto.

Es el estimador que se relaciona con la presencia de interferencias o errores sistemáticos. El intervalo de confianza del intercepto debe incluir al cero para cumplir con el requisito de proporcionalidad (como se exige para el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer en los métodos espectrofotométricos). Se determinará la prueba de proporcionalidad mediante una prueba t considerando como hipótesis nula que el intercepto tiene que ser cero [18].

2.6.4 Precisión y exactitud

2.6.4.1 Precisión:

La precisión refleja que tan consistentes son los valores obtenidos en una serie de ensayos analíticos repetidos sobre una muestra homogénea. Representa el grado de similitud entre los resultados, expresando tanto la reproducibilidad como la repetibilidad de los análisis [18].

2.6.4.2 Repetibilidad.

Refleja la precisión de un método, cuando se desarrolla bajo las mismas condiciones, utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos y durante una misma sesión de trabajo en un período corto. El parámetro estadístico que caracteriza a este estudio es la desviación estándar o preferiblemente el coeficiente de variación (desviación estándar relativa). Este parámetro permite evaluar la incertidumbre en la estimación de la media, es decir, el error aleatorio que se corresponde con la dispersión de los datos alrededor de la media [18].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

2.6.4.3 Reproducibilidad.

Es la medida de la precisión de los resultados de ensayos realizados sobre la misma muestra homogénea, pero ejecutados por diferentes analistas en días diferentes y se expresa con los mismos parámetros matemáticos que la repetibilidad. El coeficiente de variación en el estudio de la reproducibilidad debe ser igual o mayor que el obtenido en el estudio de repetibilidad para la misma cantidad o concentración debido a la mayor fuente de error que existe en la reproducibilidad [18].

2.6.5 Robustez

Es el grado de reproducibilidad de los resultados obtenidos mediante la ejecución del método sobre una misma muestra variando algunas condiciones operacionales como, por ejemplo, diferentes laboratorios, reactivos, analistas, equipos, temperaturas de ensayo. Se determina como una función de las variables seleccionadas en la ejecución y los resultados se comparan con los resultados del estudio de reproducibilidad del método para obtener una medida de la tolerancia del método analítico. El resultado más real es el que se obtiene en las pruebas Inter laboratorios, sin embargo, éstos resultan muy costosos y consumen una gran cantidad de tiempo [18].

2.6.6 Comparación Interlaboratorio

Existen numerosas publicaciones que destacan el uso de comparaciones entre laboratorios, también conocidas como "estudios colaborativos" o "estudios cooperativos", como una herramienta eficaz para la validación de métodos analíticos. Estos estudios permiten a varios laboratorios trabajar en conjunto para evaluar la precisión y robustez de un método, y se apoyan en una variedad de protocolos de validación específicos, incluyendo la reconocida familia de normas ISO 5725, aplicable de forma general. Cuando se desarrolla un método con un alcance amplio o basado en un método ya estandarizado, los estudios colaborativos entre laboratorios pueden ser especialmente útiles para su validación. Un método

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

validado a través de este enfoque tiene mayor robustez, ya que se han evaluado sus características de desempeño en diferentes entornos y condiciones. Normalmente, los datos publicados de estos estudios incluyen información sobre la precisión del método (repetibilidad, reproducibilidad y límites de precisión correspondientes) y, en algunos casos, una estimación del sesgo. Si un método ha sido validado por una organización internacional reconocida, como ISO, CEN o AOAC, el usuario solo necesita verificar o confirmar los datos de desempeño publicados o determinar sus propios valores específicos para el método en su entorno de trabajo. Este enfoque reduce considerablemente la carga de trabajo en el laboratorio, simplificando el proceso de implementación del método validado.[17]

2.7 Aplicaciones y Perspectivas Futuras

2.7.1 Impacto de la Validación de Métodos en la Industria Metalúrgica

Un procedimiento validado garantiza que los resultados logrados representen con precisión las concentraciones de los elementos en los metales y sus derivados [19]. Esto ofrece varias ventajas fundamentales en cuanto a la calidad de los productos y la mejora de los procesos, como, por ejemplo:

Un procedimiento validado posibilita la cuantificación exacta de los elementos deseados y los contaminantes en los productos de metalurgia.

Mediante el uso de técnicas fiables para la medición de concentraciones, es posible optimizar las materias primas y disminuir el desperdicio de material. En el campo de la metalurgia, donde es esencial la recuperación de metales de gran valor como el cobre y el oro, un método analítico validado contribuye a incrementar la eficiencia y a reducir las pérdidas de metal durante el procedimiento [17].

Con un control exacto de la composición del material, es posible adaptar los procesos productivos para incrementar la eficiencia y disminuir tiempos y gastos.

En la metalurgia, la validación de procedimientos analíticos garantiza que los productos respetan los límites de contaminantes y los criterios de pureza requeridos por las autoridades para el cuidado medioambiental.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Un procedimiento validado garantiza la calidad del producto, garantizando que satisface las expectativas del consumidor y cumple con los estándares de calidad y seguridad [18].

2.7.2 Investigaciones futuras:

- **Tecnologías basadas en sensores avanzados:** El avance en sensores electroquímicos de alta precisión para el estudio del cobre ha cobrado importancia, posibilitando mediciones en tiempo real en entornos industriales y favoreciendo la gestión de procesos en fábricas metalúrgicas. Estos sensores pueden incorporarse en sistemas automatizados y están concebidos para reaccionar con rapidez ante variaciones en los niveles de cobre.[20]
- **Absorción Atómica con Atomización Electrotérmica (ETAAS):** Esta tecnología sofisticada posibilita la cuantificación exacta de cobre en matrices complejas, particularmente en muestras ambientales y biológicas. Adicionalmente, los sistemas de ETAAS se están fusionando con programas de control automatizado, lo que mejora el proceso de validación en laboratorios de metalurgia.[21]
- Farren, V [22] aborda tendencias, conceptos, investigaciones y las tecnologías más representativas existentes y en desarrollo, que estén enfocadas en el potenciamiento de una operación minera inteligente y con foco en la sustentabilidad, tales como Robótica fija, Minería en tiempo real, Minería Inteligente, Minería Asistida Teleoperador.
- El uso de bacterias para realizar el proceso de concentración de cobre es nuevo en la industria. Conocido también como biolixiviación de cobre posee algunas limitaciones como es el caso del procesamiento del cobre cuando está como calcopirita, es decir, como sulfuros primarios del cobre. No hay una tecnología capaz de biolixiviar estos minerales, que son la especie más abundante [23].

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Capítulo 3

3 METODOLOGÍA

3.1 Enfoque de la investigación

3.1.1 Tipo de investigación

La investigación es de tipo aplicada, ya que se centra en validar un método de espectrofotometría de absorción atómica para la cuantificación de cobre en muestras sólidas metalúrgicas, abordando problemas prácticos en la industria. Además, tiene un nivel explicativo, dado que se busca establecer relaciones claras entre las variables y explicar cómo y por qué el método validado puede proporcionar resultados confiables. Esta elección es relevante porque se centra en la necesidad inmediata del sector metalúrgico de optimizar sus métodos analíticos y mejorar la calidad de los procesos de producción.

3.1.2 Diseño de la Investigación

El diseño de la investigación es experimental, dado que se llevará a cabo la evaluación y validación del método mediante pruebas controladas que permitirán obtener datos medibles sobre el desempeño del método de espectrofotometría de absorción atómica. Este diseño es adecuado porque permite la manipulación de variables y el control de condiciones experimentales, lo que es esencial para garantizar la validez y confiabilidad de los datos obtenidos.

La estructura del estudio incluirá:

- **Selección de Muestras:** Se tomarán muestras sólidas metalúrgicas a partir del proceso de concentración de minerales ricos en cobre.
- **Establecimiento de Protocolos de Análisis:** Se definirán los procedimientos para preparar y analizar las muestras, incluyendo calibración del equipo y condiciones óptimas para las mediciones.

	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Evaluación de Parámetros de Desempeño: Se llevará a cabo una serie de pruebas para evaluar el LOD, LOQ, linealidad, precisión, exactitud y robustez del método.
- Comparación Interlaboratorio: Se realizará una comparación de los resultados analíticos con un OEC acreditado para validar la confiabilidad del método.

3.2 Metodología

3.2.1 Variables

- **Variable independiente:** Concentración de cobre en las muestras sólidas metalúrgicas, que se modificará manipulando las matrices de muestra.
- **Variable dependiente:** Resultados obtenidos de la cuantificación de cobre mediante espectrofotometría de absorción atómica, que se medirán bajo condiciones controladas.

3.2.2 Diseño Experimental

El proceso de experimentación se estructurará de la siguiente manera:

3.2.2.1 Preparación de Muestras: Se procederá a la recolección de muestras sólidas metalúrgicas. Estas muestras se homogeneizarán y se llevarán a condiciones adecuadas para el análisis (por ejemplo, mediante digestión si es necesario).

3.2.2.2 Condiciones Experimentales: Se definirán las condiciones óptimas para el análisis por EAA, tales como la selección de la longitud de onda, la potencia de la llama y otros parámetros operativos.

3.2.2.3 Ensayos de Validación:

- Calibración: El espectrofotómetro será calibrado utilizando patrones de concentración conocida de cobre para establecer una curva de calibración.
- Validación de Parámetros: Se analizarán muestras en triplicado para evaluar precisión, exactitud y linealidad, así como la determinación del LOD y LOQ.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

3.2.2.4 Control Experimental: Se establecerán grupos de control que incluirán muestras en blanco (sin cobre) y estándares de referencia para identificar posibles interferencias y asegurar la precisión del método.

3.2.2.5 Comparación Inter laboratorio: Finalmente, los resultados se contrastarán con un OEC acreditado, proporcionando una evaluación adicional de la confiabilidad del método validado.

3.2.3 Recolección de datos

3.2.3.1 Métodos y técnicas

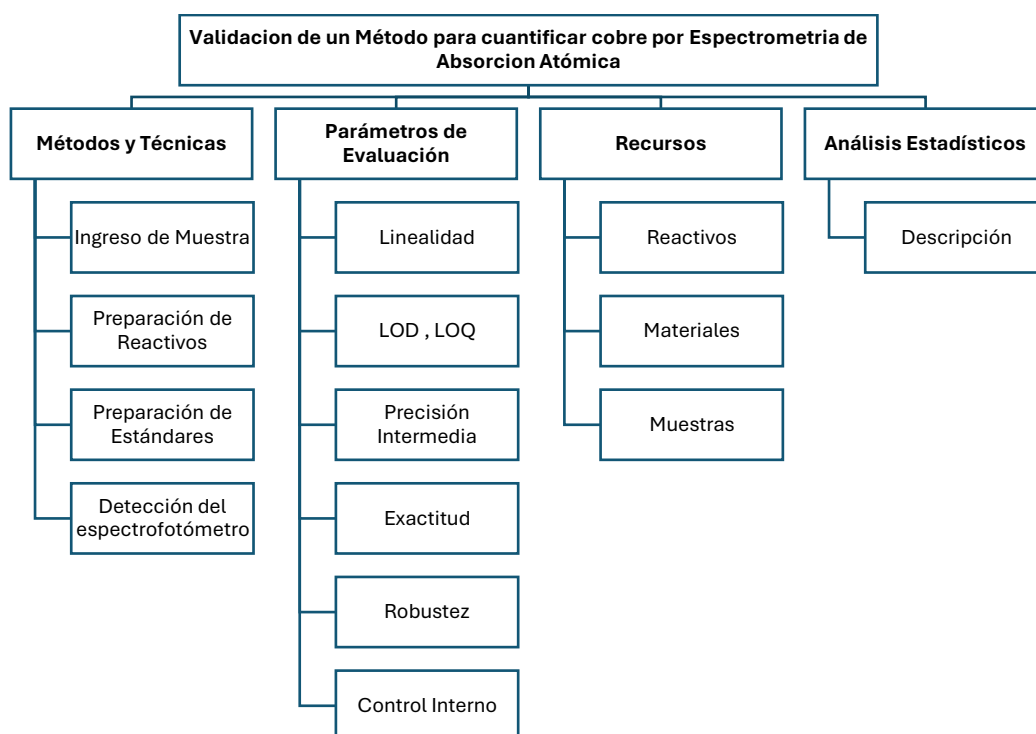


Figura 3.1 Métodos Y Técnicas

3.2.3.1.1 Metodología de análisis para la determinación de cobre de muestras solidas metalúrgicas

3.2.3.1.1.1 Ingreso de Muestra:

- **Secado y Tamizado:** Las arenas llegaron al laboratorio, se colocaron en bandejas de acero inoxidable y se secaron sobre una plancha de

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

calentamiento a 100°C, bajo una campana de extracción. Luego, se homogenizó la muestra y se pasó por un tamiz N° 10.

- **Identificación de muestras:** Las muestras por niveles fueron identificadas con los números 1, 2, 3, que representaban los niveles bajo, medio y alto, respectivamente y el código V24, que indicaba el año de la validación, que correspondía al elemento validado,:

1V24

2V24

3V24

- El blanco de muestra fue identificado como V24BL, mientras que el blanco de reactivo fue identificado como V24BR.
- El material de referencia fue identificado como:
 - **MRC1:** material de referencia de suelo con una concentración de 7.76 ± 0.56 ppm.
 - **MRC2:** material de referencia para construir la curva de calibración con una concentración de 1000 ppm.

3.2.3.1.1.2 Preparación de estándares

A partir del estándar de 1000 mg/l de Cu de la cual se prepararon 100 ml de seis soluciones patrón, todas enrasadas con la solución de Ac. Nítrico al 20%, como se describe a continuación

Tabla 3.1 Preparación de Estándares

Concentración deseada (ppm)	Volumen de enrase	Volumen de Solución Madre
0.5	100	50 µL
1	100	100 µL
3	100	300 µL

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

5	100	500 µL
10	100	1 ml
20	100	2 ml

Proceso de Extracción

- En una balanza analítica se pesó 0,25g de muestra previamente tamizada contenido en un vaso de precipitación de 100 ml.
- Se adicionó 20 ml de Ac. Nítrico concentrado y se cubrió con una luna de reloj
- Se llevó a una plancha de calentamiento 95 a 100°C durante 2 horas, hasta completar la digestión.
- El resultante se filtró (papel 4500-3125; Φ125mm), y se recolectó en balones de aforo de 100 ml, y se procedió aforar con solución Ac. Nítrico 20%.

3.2.3.1.1.3 Condiciones del espectrofotómetro

Se determinó las concentraciones en el Espectrofotómetro, Sistema de AA Agilent serie 240/280 tomando las siguientes consideraciones:

- Longitud de onda: 324.8 nm
- Quemador: aire / acetileno
 - o Flujo de aire: 13.50 L/min
 - o Flujo acetileno: 2 L/min

Las concentraciones fueron arrojadas directamente por el equipo, mediante la determinación por regresión lineal.

3.2.3.1.2 Procedimiento para la validación del método analítico de determinación de cobre de muestras solidas metalúrgicas

3.2.3.1.2.1 Diseño experimental de la validación

A continuación, se describe los parámetros clave que se evaluarán durante la validación del método analítico. Cada uno de estos parámetros es fundamental para

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

asegurar que el método proporcionara resultados precisos, confiables y dentro de los rangos establecidos.

- Objetivos de Validación

Tabla 3.2 Objetivos de Validación

CARACTERÍSTICAS DE DESEMPEÑO		OBJETIVOS
Precisión Intermedia	Repetibilidad	$RSD_r \leq 2\%$ en todos los niveles
	Reproducibilidad	$RSD_R \leq 2\%$ en todos los niveles
Límite de Detección Teórico		LOD: 0.01ppm
Límite de Cuantificación		Se determinará experimentalmente
Intervalo de trabajo		0.5 ppm a 20ppm
Linealidad		$R = \geq 0.99$
Exactitud		$E\% = \leq 5\%$
Robustez		Se evaluará experimentalmente
Controles de calidad internos		Recuperación: 80% – 120 %

3.3 DISEÑO Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

3.3.1 Precisión del Método

3.3.1.1 Repetibilidad

Para verificar la repetibilidad, se realizaron 6 réplicas para cada nivel (bajo, medio, alto) por 2 analistas, sumando un total de 36 datos.

3.3.1.1.1 Muestras

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Muestra de arena nivel bajo: Se realizó una dilución luego del ataque ácido a un volumen final de 100ml obteniendo una concentración de 1.75ppm.
- Muestra de arenas nivel medio: La muestra de arena de nivel medio fue sometido a dos etapas de dilución. Primero, se diluyó a un volumen final de 100ml, y luego se realizó una segunda dilución, reduciendo el volumen a 50ml. Después de ambas diluciones, la concentración final de la muestra fue 12.33ppm.
- Muestra de arenas nivel alto: Se realizó una dilución luego del ataque ácido a un volumen final de 100ml obteniendo una concentración de 19.70.

3.3.1.2 Reproducibilidad interna

La reproducibilidad interna se evaluó en función de las repeticiones descritas en el apartado.

3.3.2 Exactitud

3.3.2.1 Materiales de referencia

Para evaluar la exactitud, se utilizaron materiales de referencia. Se realizaron 6 réplicas por cada analista (2 analistas), lo que dio un total de 12 datos.

Tabla 3.3 Especificaciones de Material de Referencia

Identificación	Valor asignado Cu
Material de referencia	7.76 ±0.57 ppm

3.3.3 Límite de Detección y de Cuantificación

3.3.3.1 Límite de Detección.

El límite de detección (LOD) será proporcionado por defecto por el sistema de absorción atómica Agilent serie 240/280

LOD= 0.01

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

3.3.3.2 Límite de Cuantificación

Se realizaron 10 lecturas de blanco de reactivo para luego ser analizado estadísticamente.

3.3.4 Robustez

Se empleó un modelo univariado de análisis de robustez en donde se llevaron a cabo variaciones controladas en los siguientes parámetros:

- Tiempo de reactivo
 - 2 h.
 - 3 h.
- Peso de muestra
 - 0.25g.
 - 0.50g.
 - 1.00g.

3.3.5 Intervalo de trabajo

El estudio cubrió un intervalo de trabajo de 0.5ppm a 20 ppm.

3.3.6 Control interno

Se añadió una cantidad conocida de estándar de cobre a una muestra de arena para simular una concentración específica dentro del rango de trabajo. La muestra fortificada se sometió al mismo proceso de digestión y análisis que las muestras reales.

Llegar a una concentración de 10 ppm

3.4 Recursos

3.4.1 Materiales

- Espectrofotómetro, Sistema de AA Agilent serie 240/280.
- Balanza analítica (± 0.001).
- Tamiz N° 10.
- Plancha de calentamiento ($\pm 5^{\circ}\text{C}$).

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- Vaso de precipitación 100 ml.
- Balones de aforo de 100ml.
- Lunas de reloj.
- Micropipeta 1000 μ L.

3.4.2 Reactivos

- Ácido Nítrico concentrado.

3.5 Análisis estadístico

3.5.1 Repetibilidad y Reproducibilidad:

Para analizar los datos de repetibilidad y reproducibilidad, se utilizó la técnica estadística de Análisis de Varianza (ANOVA) específicamente un ANOVA de dos factores mixtos. Se construyó una tabla ANOVA para obtener los valores F- estadístico y sus p-valores. Esto permitió evaluar si existieron diferencias significativas entre analistas y niveles, además de estimar la variabilidad intra-analista y entre analista.

3.5.1.1 Factores del ANOVA

- **Nivel (bajo, medio, alto):** Factor fijo
- **Analista:** Factor aleatorio
- **Repeticiones:** Seis repeticiones por cada combinación de nivel y analista.

3.5.1.2 Objetivos de la prueba ANOVA

- Determinar si el nivel de concentración afecta los resultados
Variabilidad entre niveles ($SS_{niveles}$)
- Evaluar si hay diferencia significativa entre analistas
Variabilidad entre analistas ($SS_{analistas}$)
- Analizar la interacción entre analista y niveles.
Interacción nivel – analista ($SS_{interacción}$)
- Cuantificar la variabilidad entre analistas y dentro de cada analista.
Variabilidad residual ($SS_{residual}$)

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

3.5.1.3 Niveles de confianza para cada prueba (f)

- Si el p-valor para los niveles es significativo **p< 0.05**, indica que hay diferencias significativas entre los niveles.
- Si el p-valor para los analistas es significativo **p<0.05**, indica que hay diferencias entre analistas.
- Si el p-valor de la interacción nivel-analista es significativo **p<0.05**, indica que los analistas no se comportan de manera consistente ente niveles.

3.5.1.4 Cálculo de RSD

A partir de los componentes de varianza obtenidos en ANOVA:

- Variabilidad intra-analista
- Variabilidad inter-analista

$$RSD_r(\%) = \frac{\text{Desviación estándar intra-analista}}{\text{Media } (\bar{X})} \times 100$$

$$RSD_r(\%) = \frac{\text{Desviación estándar total (entre analistas)}}{\text{Media } (\bar{X})} \times 100$$

3.5.2 Exactitud

Se utilizó el porcentaje de error relativo (E%) para determinar si los resultados se encontraban dentro del rango aceptable.

3.5.2.1 Cálculo del error relativo

$$E\% = \frac{|\text{Valor experimental}-\text{Valor asignado}|}{\text{Valor asignado}} \times 100$$

3.5.2.2 Análisis Estadístico

- **Media y desviación estándar:** Calcular la media y la desviación estándar de los datos

3.5.2.2.1 Hipótesis:

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- **Hipótesis nula (H_0):** Los resultados experimentales no difieren significativamente del valor asignado del material de referencia
- **Hipótesis alternativa (H_1):** Los resultados experimentales difieren significativamente del valor asignado del material de referencia.

$$t = \frac{\bar{X} - \mu_0}{\frac{S}{\sqrt{n}}}$$

Donde:

$\bar{X}$: es la media de los resultados experimentales.

μ_0 : es el valor asignado del material de referencia (7.76 ppm)

S= es la desviación estándar de los resultados

n= es el número de observaciones (n=12)

3.5.3 LDO Y LDQ

Se calculó la desviación estándar del blanco(SD_{blanco}) y el factor de cuantificación (10 veces la desviación estándar).

$$LOQ= 10 \times SD_{blanco}$$

3.5.4 Linealidad

3.5.4.1 Análisis de regresión lineal: se utilizó el modelo básico para evaluar la linealidad de la relación entre concentración y absorbancia.

- Se realizó un análisis de regresión lineal utilizando los datos de concentración vs absorbancia.
- Se obtuvieron los valores de la pendiente m y la intersección b.

3.5.4.2 Cálculo del coeficiente de determinación $R^2 \geq 0.99$

3.5.4.3 Determinación de los residuos:

- Los residuos deben presentarse de forma aleatoria alrededor de cero.
- No seguir un patrón específico (ascendente o descendente).

3.5.4.4 PRUEBA F

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

La hipótesis nula indica que no hay relación entre la concentración y la absorbancia.

Si el valor de la prueba F es significativo $p < 0.05$, se concluye que existe una relación lineal significativa entre ambas variables.

3.5.5 Control Interno

Para el control interno se determinará el porcentaje de recuperación

$$\text{Recuperacion} = \frac{C_{\text{media}} - C_{\text{fondo}}}{C_{\text{añadida}}} \times 100$$

Donde:

C_{media} es la concentración de Cu medida en la muestra fortificada (ppm)

C_{fondo} es la concentración de Cu en la muestra sin fortificar (ppm)

C_{fondo} es la concentración de Cu que has añadido al realizar la fortificación (ppm)

3.5.5.1 Verificación de la recuperación: rango de 80 al 120%.

3.5.6 Robustez

Análisis de Varianza (ANOVA): Se utilizó un ANOVA de dos factores para analizar la influencia del tiempo de ataque y la cantidad de muestra en los resultados.

3.5.6.1 Hipótesis

- **Hipótesis nula (H_0):** No hay efecto significativo del tiempo de ataque ni de la cantidad de muestra.
- **Hipótesis alternativa (H_1):** Hay al menos un efecto significativo del tiempo de ataque o del cambio de muestra.

3.5.6.2 Valores de aceptación o rechazo de hipótesis nula

- Si $p < 0.05$ Rechaza la hipótesis nula.
- Si $p \geq 0.05$ No se rechaza la hipótesis nula.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Capítulo 4

4. RESULTADOS

4.1 Desarrollo del diseño experimental a seguir durante el proceso de validación del método analítico en términos de los criterios generales del SAE y Evaluación de parámetros de desempeño (LOD y LOQ, linealidad, precisión, exactitud, robustez).

4.1.1 Límite de Cuantificación y Detección

Para determinar el LOD y LOQ del método analítico, se recolectaron 10 mediciones de blanco de reactivo, se calculó su promedio y desviación estándar para evaluar la dispersión de los datos.

Tabla 4.1 Determinación de Límite de Detección y Límite de Cuantificación

Estadístico	Resultado
Numero de repeticiones	10
Promedio de repeticiones	-0.0085
Desviación estándar (s) calculada	0.0025
Límite de detección (LOD)	0.0075
Límite de cuantificación (LOQ)	0.025

Los valores de LOD (0.0075) y LOQ (0.025) obtenidos en este estudio reflejan una alta sensibilidad y confiabilidad del método analítico mediante espectroscopia de absorción atómica, ya que el límite de detección nos arrojó valores por debajo del LOD teórico nos demuestra q nuestro método puede realizar lecturas por debajo del 0,01 descrito por el fabricante . Comparados con la validación realizada por Condori Castro [24] , que también emplea AAS para metales en suelos, se destaca que ambos trabajos consideran el LOD y LOQ como parámetros clave para garantizar la capacidad del método en detectar y cuantificar concentraciones bajas de analitos y realizar una cuantificación confiable del analito asegurando precisión y exactitud en las mediciones.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

4.1.2 Linealidad

Tabla 4.2 Estadística de Regresión

Estadístico	Resultado
Coeficiente de correlación múltiple	0.9990
Coeficiente de determinación R^2	0.9980
Coeficiente de determinación R^2 ajustado	0.9975
Error Típico	0.0207

El análisis de regresión realizado muestra una relación lineal entre la variable independiente X (concentración) y la variable dependiente (absorbancia), evidenciando un coeficiente de determinación R^2 de 0.9980, lo cual indica que el modelo explica el 99.8% de la variabilidad en los datos. El R^2 ajustado (0.9975) confirma este ajuste, mientras que el error típico (0.0207) refleja una baja dispersión residual. Estos resultados son comparables con los obtenidos por Martínez Vega [25], quien, valido un método analítico por espectroscopia de absorción atómica para la determinación de Cd, Cr, Cu y Zn en suelos, lodos y sedimentos, reportando coeficientes de correlación lineal superior a 0.99 para todos los metales analizados, lo que demuestra una excelente linealidad en curvas de calibración.

Tabla 4.3 Análisis de Varianza (ANOVA)

F	Valor crítico de F
2030,77835	1,4501E-06

El análisis de varianza (ANOVA) muestra la significancia del modelo, con un valor F de 2030.78 y un valor crítico de F de 1.4501E-06, mostrando que la variabilidad explicada por la regresión (0.8701) es sustancialmente mayor que la variabilidad residual (0.0017). Luego del análisis, el modelo es confiable, presenta un ajuste adecuado y confirma una relación lineal positiva y estadísticamente significativa entre las variables.

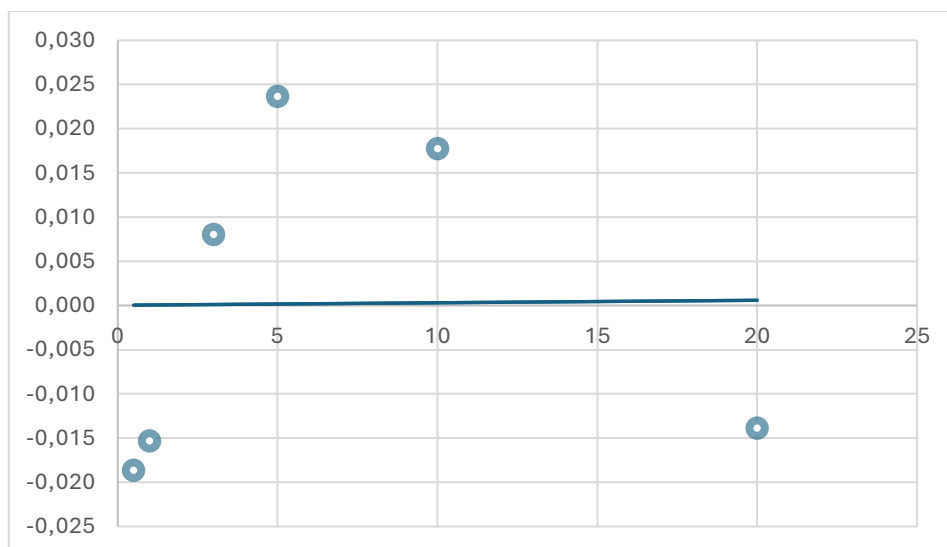


Figura 4.1 Residuos

En análisis gráfico (Fig. 4.1) de los residuos muestran que los puntos se distribuyen de manera aleatoria alrededor de la línea base (0), lo cual indica que no existe un patrón sistemático en los errores. Según Rodríguez Ricardo[26], la ausencia de patrones en la gráfica respalda la validez y confiabilidad del modelo empleado.

4.1.3 Exactitud

Tabla 4.4 Determinación de la Exactitud

Analista	Media(ppm)	DS (ppm)	CV (%)	E%
Analista 1	7.75	0.1127	1.45	1.18
Analista 2	7.88	0.0528	0.67	1.43

La tabla 4.4 muestra los resultados de dos analistas que realizaron mediciones de concentración de un material de referencia con un valor de 7.76 ± 0.57 ppm. El Analista 1 tiene una desviación estándar de 0.1127 ppm y un coeficiente de variación de 1.45%, lo que indica una dispersión moderada en las mediciones, con un porcentaje de error promedio de 1.18% respecto al valor de referencia. El Analista 2, por su parte, presenta una DS más baja de 0.0528 ppm y un CV de 0.67%, lo que refleja mayor consistencia y precisión en las mediciones, con un porcentaje de error promedio de 1.43%. Aunque el Analista 2 muestra una mayor

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

precisión, su porcentaje de error es ligeramente más alto que el del Analista 1, lo que podría sugerir que las mediciones del Analista 2 tienden a ser ligeramente mayores que el valor de referencia. Se cumple con el objetivo de validación el cual indica que el porcentaje de error debe ser menor a 5% en ambos casos. Comparando estos resultados con el trabajo de Villadiego María [27], quien, valido un método para la determinación de cobre en aguas mediante AAS, se observa un énfasis compartido en precisión y exactitud como parámetros clave.

4.1.4 Reproducibilidad y Repetitividad

Tabla 4.5 Análisis de Varianza

<i>Origen de las variaciones</i>	<i>F</i>	<i>Probabilidad</i>	<i>Valor crítico para F</i>
Analista 1	0,79820167	0,57527143	3,32583453
Analista 2	1,41492167	0,29888003	3,32583453

- Analista 1: El valor de F es 0.7982, y la probabilidad es 0.5753. Como el valor de F es menor que el valor crítico de 3.3258 y la probabilidad es mayor que 0.05, no hay evidencia suficiente para rechazar la hipótesis nula, lo que sugiere que no hay una diferencia significativa en el desempeño del Analista 1.
- Analista 2: El valor de F es 1.4149 y la probabilidad es 0.2989. Al igual que en el caso del Analista 1, el valor de F es menor que el valor crítico de 3.3258 y la probabilidad es mayor que 0.05, lo que también indica que no hay una diferencia significativa en el desempeño del analista 2.

Estas observaciones para cada analista sugieren que ambos analistas tienen una buena **repetibilidad**, es decir, sus mediciones son consistentes dentro de las condiciones específicas de su propio trabajo.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Ambos analistas tienen valores de F menores que el valor crítico, lo que sugiere que, en este caso, no hay diferencias estadísticamente significativas entre los dos. Estos indican que la **reproducibilidad** también es alta, ya que los resultados obtenidos por diferentes analistas son similares.

Tabla 4.6 %RSD

	Alto	Medio	Bajo
Analista 1	0,33	0,92	1,6
Analista 2	0,52	0,51	1,24

Según el Protocolo de Métodos de Análisis para Suelos y Lodos de la Universidad de Concepción de Chile [28], se destacan procedimientos estandarizados para la evaluación de lodos y suelos, enfatizando la importancia de garantizar precisión y reproducibilidad mediante un adecuado control de calidad en los análisis. Aunque el protocolo no detalla valores específicos de %RSD para precisión intermedia, los valores aceptables suelen ser menores al 2% en estudios de metales pesados en matrices complejas como lodos. En este estudio, los resultados obtenidos (%RSD de 0.33% a 1.6% intra-analista y de 0.51% a 1.24% inter-analista) demuestran una alta precisión en los tres niveles de concentración evaluados (alto, medio y bajo). Estos valores no solo cumplen con los criterios internacionales para métodos analíticos validados, sino que también se alinean con la literatura que trabaja con matrices de lodos, consolidando la confiabilidad y robustez del método aplicado en este análisis.

4.1.5 Robustez

Tabla 4.7 Evaluación de Robustez

Tiempo (h)	Masa (g)	Desviación Estándar	CV %
2	0.50	8.62	1.28
2	1.00	5.89	1.33
3	0.25	5.90	0.93

Se observa que, al trabajar con 1 g de muestra durante 2 horas, son significativamente más bajos en comparación con los otros grupos lo que sugiere

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

que el ataque químico no fue completo bajo estas condiciones. Esto podría deberse a que una mayor masa de muestra requiere un tiempo de ataque más prolongado o condiciones más agresivas. En contraste, para 0.5g en 2 horas se obtuvo un coeficiente de variación de 1.28% mientras que para 0.25g en 3 horas fue de 0.93%, indicando que estos grupos presentan mayor consistencia y resultados más robustos. Estos hallazgos son comparables con el estudio de Cori Condori[29], donde se optimizó un método de digestión ácida en horno de microondas, destacando la importancia de ajustar parámetros como la masa de muestras y el tiempo de digestión para garantizar una completa disolución y mejorar la precisión analítica. Esto subraya la necesidad de optimizar estos factores para mejorar la eficiencia del ataque químico y obtener resultados más confiables en el análisis de metales por AAS.

4.1.6 Control Interno

Tabla 4.8 Control Interno

Estadístico	Resultado
Media	10.13 ppm
Desviación estándar	0.073 ppm
%RSD	0.722 %
RECUPERACIÓN	101.3 %

Los resultados obtenidos muestran una media de 10.13 ppm, con una desviación estándar de 0.073 ppm y un %RSD de 0.722%, lo que indica una precisión excelente al estar por debajo del 2%. Además, la recuperación fue del 101.30% está dentro del rango (80 – 120%) lo que refleja excelente exactitud. También podemos observar que al tener una recuperación cercana al 100% y un %RSD bajo, se sugiere que el método es altamente selectivo para el cobre. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por Molina Tapia y Valdés Huerta [30], quienes validaron un método de digestión ácida para la determinación de cobre en matrices minerales mediante AAS, reportando un %RSD inferior de 1% y recuperación entre 95% y 105%. La similitud en los parámetros clave confirman la robustez y la

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

confiabilidad de la metodología empleada, destacando su idoneidad para análisis de precisión y exactitud en matrices solidas complejas.

4.2 Comparación Inter laboratorio con un Organismo Evaluador de la Conformidad (OEC) Acreditado.

Tabla 4.9 Comparación Inter Laboratorio

	OEC (%)	VALIDACIÓN (%)	Z-score
V24CUB	0.07	0.066	-1.41
V24CUM	0.96	0.792	-1.45
V24CUA	24.82	24.71	-1.44

En el nivel bajo, se observa una discrepancia mínima entre el resultado del laboratorio (0.066%) y el valor del OEC (0.07%), con un z-score de -1.41. Este valor indica que las diferencias son estadísticamente insignificantes y se encuentran dentro del rango aceptable.

De manera similar, en el nivel alto, el laboratorio reporto una concentración de 24.71% mientras que el OEC registro 24.82%. El z-score de -1.44 confirma que esta discrepancia es pequeña y estadísticamente aceptable. Lo que refuerza la confiabilidad del método empleado.

Para el nivel medio, aunque se aprecia una diferencia más notable entre el valor del laboratorio (0.792%) y el OEC (0.96%), el z-score de -1.45 sigue siendo menor a 2. Esto demuestra que, cumple con los criterios de aceptación establecidos. Este enfoque concuerda con los lineamientos descritos por organismos internacionales como Eurachem [17], [31], que recomienda el uso de z – score para evaluar la confiabilidad de los resultados Inter laboratorio y validar la calidad de los métodos analíticos en diversas aplicaciones

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

CAPÍTULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1 Conclusiones

- El diseño experimental desarrollado para la validación de un método de cuantificación de cobre en muestras solidas metalúrgicas ha cumplido con los criterios establecidos por el Sistema de Acreditación Ecuatoriana, abarcando los aspectos fundamentales de precisión, exactitud, límite de cuantificación y robustez. A través de la implementación de pruebas rigurosas, se ha logrado garantizar que el método proporcione resultados confiables y consistentes, lo que respalda su idoneidad para aplicaciones en el laboratorio de ensayos. Los análisis realizados han demostrado que el método es capaz de cuantificar cobre de manera precisa y exacta, con desviaciones mínimas y recuperaciones cercanas al valor esperado.
- Los resultados obtenidos durante la validación del método analítico de cuantificación de cobre en muestras solidas metalúrgicas muestran que el método es preciso, confiable y adecuado para su implementación en un laboratorio de alta calidad. El límite de detección (LOD) de 0.0075ppm y el límite de cuantificación (LOQ) de 0.025 ppm demuestran que el método puede detectar y cuantificar concentraciones bajas de cobre. La excelente linealidad, con un coeficiente de determinación R^2 de 0.9980 y un valor F significativo en el análisis de varianza (ANOVA), valida la relación entre la concentración y la señal de absorbancia, asegurando su confiabilidad. Los análisis de exactitud y precisión revelaron que el método es consistente, con porcentaje de error inferior al 5% y coeficientes de variación aceptables tanto en la repetibilidad como en la reproducibilidad. La robustez del método se verificó bajo diversas condiciones experimentales, revelando una alta consistencia en los resultados a pesar de las variaciones en la masa de la

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

muestra y el tiempo de ataque químico. Finalmente, los resultados del control interno mostraron una excelente precisión y recuperación, indicando que el método es altamente selectivo y adecuado para la cuantificación precisa de cobre.

- La comparación Inter laboratorio con un Organismo Evaluador de la Conformidad (OEC) acreditado respalda la confiabilidad de los resultados analíticos al evidenciar que los valores obtenidos en el laboratorio se encuentran en concordancia con los del OEC. Los z -score en los diferentes niveles se mantienen dentro de los rangos estadísticamente aceptables (≤ 2), lo que confirma la exactitud y precisión del método analítico. Estos resultados respaldan la confiabilidad y la validez del método analítico utilizando, incluso en niveles de concentración altos, donde las discrepancias suelen ser más críticas. Estos hallazgos subrayan la capacidad del laboratorio para cumplir con los estándares de calidad en estudios interlaboratorios y validaciones analíticas.

5.2 Recomendaciones

- Realizar regularmente ensayos de aptitud o rondas de comparación Interlaboratorio para mantener y evidenciar la consistencia de los resultados analíticos, reforzando la credibilidad del laboratorio ante organismos de acreditación y cliente.
- Documentar las condiciones experimentales (tiempo de ataque, masa de muestra, preparación de reactivos, etc.) para garantizar la repetibilidad y reproducibilidad del método, permitiendo detectar tempranamente posibles desvíos en el proceso analítico.
- Revisar y establecer de forma periódica los criterios de aceptación para asegurar que el método continúe cumpliendo los requisitos de confiabilidad y exactitud exigidos por los organismos reguladores y de acreditación.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

6. Referencias

- [1] N. Sleimi, I. Bankaji, R. Kouki, N. Dridi, B. Duarte, y I. Caçador, “Assessment of Extraction Methods of Trace Metallic Elements in Plants: Approval of a Common Method”, *Sustainability (Switzerland)*, vol. 14, núm. 3, pp. 5–13, feb. 2022, doi: 10.3390/su14031428.
- [2] I. Bankaji, R. Kouki, N. Dridi, R. Ferreira, S. Hidouri, y B. Duarte, “Comparison of Digestion Methods Using Atomic Absorption Spectrometry for the Determination of Metal Levels in Plants”, *Separations*, vol. 10, núm. 1, pp. 3–11, ene. 2023, doi: 10.3390/separations10010040.
- [3] Angela V y Paulina V, “Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada”, UNIVERSIDAD TENOLÓGICA DE PEREIRA, Pereira, 2011. Consultado: el 12 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.recursoyenergia.gob.ec/>
- [4] Lourdes Chukimanka Q, “Validación de un método analítico por espectroscopía de Absorción atómica para la determinación de cobre, Molibdeno y hierro en muestras geológicas”, UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN, Arequipa, 2018.
- [5] Gaitán María y Rodríguez Carlos, “DETERMINACIÓN DE METALES PESADOS TOTALES CON DIGESTIÓN ACIDA Y SOLUBLES LECTURA DIRECTA POR ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA”, vol. 2, pp. 7–16, jul. 2004.
- [6] E. Paul DeGarmo, J. Temple Black, y Ronald A. Kohser, *Materiales y Procesos de Fabricación*, vol. 1. Wayler, 1988.
- [7] M. J. Donoso Muñoz, “El mercado del cobre a nivel mundial: evolución, riesgos, características y potencialidades futuras The copper market worldwide: trends, risks, characteristics and potential future growth”, Chile, abr. 2013.
- [8] X. Fuentes Arderiu, *Bioquímica clínica y patología molecular. I*, 2a ed., vol. 1. Reverte, 1997.
- [9] Ing. Raúl T. Jacinto Herrera, *FUNDAMENTOS DEL ANÁLISIS POR ABSORCIÓN ATÓMICA*, 1a ed. Lima, 2003.
- [10] M. Q. C. Soc. Ltda. Blago Razmilic, “ESPECTROSCOPIA DE ABSORCION ATOMICA”. Consultado: el 12 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: https://www.vmenandezm.xyz/wp/wp-content/uploads/2021/07/Actas_XII_Tomo_1_op.pdf
- [11] Bernhard Welz y Michael Sperling, “Atomic Absorption Spectrometry”, 3rd ed., Wiley, Ed., New York, 1999, pp. 28–30.
- [12] Rob ten Haaf, “Plasma acoplado inductivamente (ICP) para análisis ambiental”.
- [13] L. Johnson, T. Miller, y P. Roberts, “Elemental Composition Analysis of Metal Alloys using ICP-AES for Quality Control”, *Metallurgical Engineering Journal*, 2021.
- [14] “ISO/IEC 17025:2017 (traducción oficial)”. [En línea]. Disponible en: www.iso.org/iso/foreword.html.

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

- [15] “INTERNATIONAL CONFERENCE ON HARMONISATION OF TECHNICAL REQUIREMENTS FOR REGISTRATION OF PHARMACEUTICALS FOR HUMAN USE ICH HARMONISED TRIPARTITE GUIDELINE VALIDATION OF ANALYTICAL PROCEDURES: TEXT AND METHODOLOGY Q2(R1)”.
- [16] “AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals”.
- [17] *Eurachem: The Fitness for Purpose of Analytical Methods A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*. Eurachem, 2014.
- [18] Castillo Aguilar Beatriz y González Hernández Rolando, “Revista cubana de farmacia”, 1995, Consultado: el 9 de noviembre de 2024. [En línea]. Disponible en: http://scielo.sld.cu/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-75151996000100009&lng=es&nrm=iso&tlng=es
- [19] D. Buitrón O., D. Barona D., F. Iturra M., y J. León F., “VALIDACIÓN DEL MÉTODO PARA LA DETERMINACIÓN DE ORO POR ENSAYO AL FUEGO COMBINADO CON ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA EN MUESTRAS GEOLÓGICAS MINERAS METALÚRGICAS”, *infoANALÍTICA*, vol. 9, núm. 1, pp. 119–136, ene. 2021, doi: 10.26807/ia.v9i1.188.
- [20] Gonzáles Navarro Lisset, “Desarrollo de sensores electroquímicos para la detección de metales tóxicos y contaminantes emergentes”, vol. 14, abr. 2024, [En línea]. Disponible en: <https://orcid.org/0000-0002-6045-806X>
- [21] Briceño Torres Marisol, “AVANCES EN EL EMPLEO DE LA ESPECTROMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA CON ATOMIZACIÓN ELECTROTÉRMICA: ESPECIACIÓN NO CROMATOGRÁFICA”, Murcia, abr. 2012.
- [22] D. Ejecutiva y V. Farren, “Minería del Futuro, para una operación inteligente y sustentable”, abr. 2021.
- [23] Ricardo Badilla, “Biolixiviación, tecnología para la nueva minería”.
- [24] Condori Castro Wilder, “UNIVERSIDAD NACIONAL FEDERICO VILLARREAL”, Técnica, Universidad Nacional Federico Villarreal, 2016.
- [25] Martínez Yenifer, “PRACTICA EMPRESARIAL: VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA PARA LA DETERMINACIÓN DE Cd, Cr, Cu y Zn EN SUELOS, LODOS Y SEDIMENTOS”, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2023.
- [26] R. Rodrigo, “Análisis de residuos: proceso y ejemplos”, Estudiando.
- [27] Villadiego María, “VALIDACIÓN DE UN MÉTODO ANALÍTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE (Cu) POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA DE LLAMA”, Técnico, Universidad de Córdoba, Montería, 2020.
- [28] E. Zagal y A. Sadzawka, “PROTOCOLO DE MÉTODOS DE ANÁLISIS PARA SUELOS Y LODOS”, Chile, 2007.
- [29] Cori Delia, “OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA EN HORNO DE MICROONDAS PARA DETERMINAR ELEMENTOS TRAZA EN SEDIMENTOS DE LA CUENCA KATARI BAJO”, La Paz, ago. 2020.
- [30] Molina Carolina y Valdés Camila, “VALIDACIÓN DEL MÉTODO DE DIGESTIÓN ÁCIDA, PARA LA DETERMINACIÓN DE COBRE EN MUESTRAS DE MINERALES MEDIANTE ESPECTROFOTOMETRÍA DE

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

ABSORCIÓN ATÓMICA”, Viña del Mar, 2016. [En línea]. Disponible en:
<http://hdl.handle.net/11673/40804>

- [31] M. B y O. U, *The fitness for purpose of analytical methods : a laboratory guide to method validation and related topics*, 2a ed. España, 2016. Consultado: el 12 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: www.eurachem.org

7. Apéndices y anexos

Apéndice A Linealidad

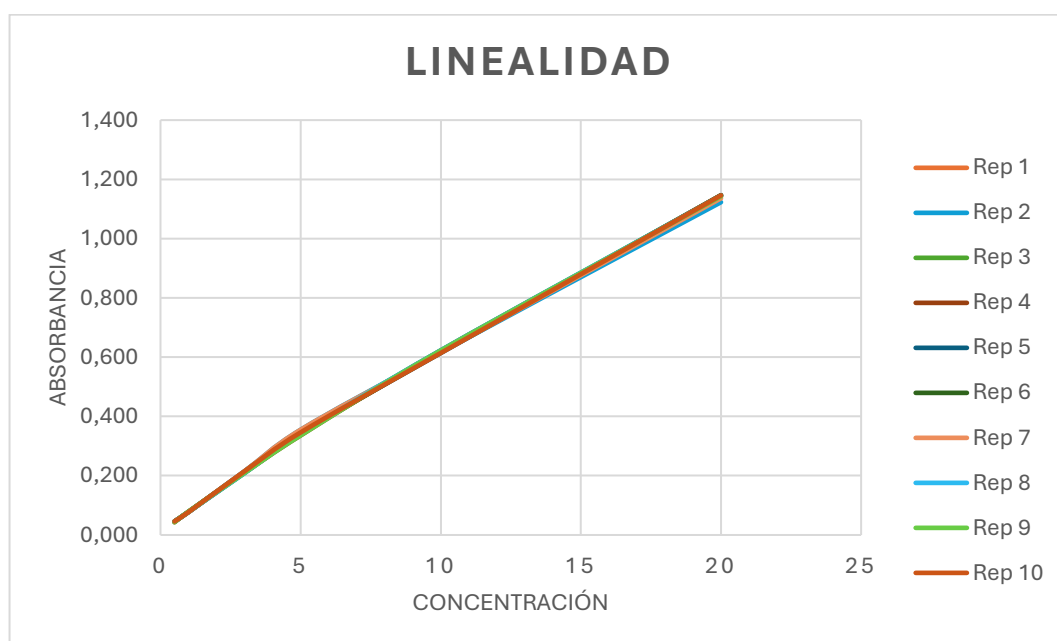


Figura A.1 Curva de Calibración

Apéndice B: LOQ, LOD

Nº Repetición	xi	xi-xprom	(xi-xprom)^2	
1	-0,012	-0,004	1,23E-05	
2	-0,012	-0,004	1,23E-05	
3	-0,010	-0,002	2,25E-06	
4	-0,009	0,000	2,50E-07	
5	-0,009	0,000	2,50E-07	
6	-0,010	-0,002	2,25E-06	
7	-0,006	0,003	6,25E-06	
8	-0,007	0,002	2,25E-06	
9	-0,005	0,004	1,23E-05	
10	-0,005	0,004	1,23E-05	
suma	-0,085			
prom	-0,0085		Suma	0,0000625
			desviacion	0,0025
			LOQ	0,025
			LOD	0,0075

Figura B.1 Datos obtenidos experimentalmente

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Apéndice C: ANOVA Analista 1: Reproducibilidad y Repetitividad

Tabla C.1 Análisis de Varianza

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	0,02552183	5	0,00510437	0,79820167	0,57527143	3,32583453
Columnas	1015,99682	2	507,998408	79438,8816	9,8752E-22	4,10282102
Error	0,06394833	10	0,00639483			
Total	1016,08629	17				

Apéndice D: ANOVA Analista 2: Reproducibilidad y Repetitividad

Tabla D.1 Análisis de Varianza Reproducibilidad y Repetitividad

Origen de las variaciones	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Promedio de los cuadrados	F	Probabilidad	Valor crítico para F
Filas	0,03228733	5	0,00645747	1,41492167	0,29888003	3,32583453
Columnas	1013,61134	2	506,80567	111048,242	1,8501E-22	4,10282102
Error	0,04563833	10	0,00456383			
Total	1013,68927	17				

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Apéndice E: Informe del OEC



INFORME DE ENSAYO

Nº. 33466

Cliente : Joseline Parra
Dirección : Portovelo
Tipo de Muestra : Mineral
Envase : Funda Plástica
Condición de la Muestra : En buenas condiciones para analizar
Recepción de Muestra Nº : 23233
Fecha de Recepción de Muestras : 2024-12-10 14:15:06.0
Fecha Inició Análisis : 2024-12-11
Fecha Terminó Análisis : 2024-12-11
Fecha de Emisión del Informe : 2024-12-11

Los datos subrayados son proporcionados por el cliente. Albexxus no es responsable por dicha información.
No se debe reproducir el informe de ensayo, excepto en su totalidad, sin la aprobación escrita del laboratorio Albexxus

Las actividades del laboratorio se realizan en la sede principal, Piñas.

Los testigos de las muestras se almacenan por un periodo de 2 meses

CINTHIA
 MELINA
 RIOS
 AGUILAR

Cinthia Ríos Aguilar
Jefe de Laboratorio

Digitally signed by CINTHIA
 MELINA RIOS AGUILAR
 DN: cn=CINTHIA MELINA
 RIOS AGUILAR,
 serialNumber=0752223198-3
 10124174234, ou=ENTIDAD
 DE CERTIFICACION DE
 INFORMACION, o=SECURITY
 DATA S.A. 2, c=EC
 Date: 2024.12.11 16:27:12
 +05'00'

ALB-FOR-07 Ver. 06 27/10/2023

Página 1 de 2

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	



INFORME DE ENSAYO

Nº. 33466

RESULTADOS

IDENTIFICACION DE LA MUESTRA	Comp.	Cod.	Cu
	Nº	Alb.	%
1V	1	125800	0.07
2V	1	125801	0.96
3V	1	125802	24.82

Comp. N°: Número de muestras que conforman el compósito // Cod. Alb.: Código Albexus
Los resultados solo están relacionados con los ítems de ensayo.
Las muestras fueron proporcionadas por el cliente.

MÉTODOS:

1. Au, Ag: ALB-MET-01. Determinación de Au y Ag por ensayo al fuego.
2. Cu, Pb, Zn, AS, Fe: ALB-MET-02. Determinación de Metales por Digestión con HNO₃ (cc) por Absorción Atómica.
3. Au, Ag(Pureza): ALB-MET-04. Determinación de Au y Ag por copelación en barras doré.
4. Humedad: NTP 122.015 1974 (Revisado el 2017). Contenido de Humedad.
5. Au (EF/AAS): ALB-MET-05. Determinación de Au por ensayos al fuego – AAS.
6. Cu (Volumetría): ALB-MET-06. Determinación de cobre por volumetría.

COMENTARIOS:

FINAL DEL DOCUMENTO

ALB-FOR-07 Ver. 06 27/10/2023

Página 2 de 2

Principal Piñas: Vía Piñas – Portovelo. Sector Cazaderos a 500 m del Hospital Nuevo de Piñas / Teléfono: (593) 72975949 / Celular: (593) 992143528
Sucursal Camilo Ponce Enriquez: Av. 28 de marzo y Río 7, frente al Municipio Antiguo / Teléfono: (593) 72430697 / Celular: (593) 980938049
www.albexus.com / e-mail: albexus@yahoo.com / Ecuador - Sudamérica

Figura E.1 Resultado OEC

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Apéndice F: Certificado de Análisis del Material de Referencia



www.sigmaaldrich.com
 Document 20550009 Version 2.0

Certificate of Analysis - Certified Reference Material

Trace Metals - Sandy Loam 8

Product no.:	CRM025-50G
Lot no.:	LRAD7370
Expiry Date:	November 2027
Manufacturing Date:	November 2023
Storage:	ROOM TEMPERATURE (2 °C to 30 °C)
Solvent/Matrix:	SANDY LOAM SOIL
Certificate version:	LRAD7370.01 (Note: Certificates may be updated due to the availability of new data. Check our website at: www.sigma-aldrich.com for the most current version.)

Certified Values:

Analyte	Units	Certified Value
ALUMINUM, Al	mg/kg	7640 ± 541
ARSENIC, As	mg/kg	339 ± 17
BARIUM, Ba	mg/kg	1840 ± 375
BERYLLIUM, Be	mg/kg	0.330 ± 0.010
CADMIUM, Cd	mg/kg	369 ± 16
CALCIUM, Ca	mg/kg	28300 ± 1536
CHROMIUM, Cr (TOTAL)	mg/kg	441 ± 17
COBALT, Co	mg/kg	4.07 ± 0.32
COPPER, Cu	mg/kg	7.76 ± 0.57
IRON, Fe	mg/kg	9440 ± 416
LEAD, Pb	mg/kg	1450 ± 69
MAGNESIUM, Mg	mg/kg	4380 ± 172
MANGANESE, Mn	mg/kg	173 ± 5
MERCURY, Hg	mg/kg	99.8 ± 10.7
NICKEL, Ni	mg/kg	12.2 ± 1.2
POTASSIUM, K	mg/kg	1990 ± 150
SELENIUM, Se	mg/kg	518 ± 25
SILICON, Si	mg/kg	171 ± 22
SILVER, Ag	mg/kg	132 ± 28
SODIUM, Na	mg/kg	313 ± 17
VANADIUM, V	mg/kg	19.3 ± 1.5

Sigma-Aldrich RTC, 2931 Soldier Springs Rd. Laramie, WY 82070, USA;
 Tel. 1 307-742-5452; Fax 1 855-831-9211; www.sigmaaldrich.com
 Sigma-Aldrich RTC is a subsidiary of Merck KGaA, Darmstadt, Germany.

Certificate Page 1 of 4

Certificate version 01



Figura F.1 Especificaciones CRM

 Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas	FORMATO DE PROYECTO DE TITULACIÓN	
	CÓDIGO: FT-21-V01	APROBADO POR: Facultad de Ciencias Naturales y Matemáticas
	VERSIÓN: 01	
	FECHA: 05/10/2021	

Apéndice G: Certificado de Análisis CRM 1000ppm



CPA chem
The experts in custom-made Certified Reference Materials

1025583
page 1 of 2
Version 1

Certificate of Analysis

CERTIFIED REFERENCE MATERIAL FOR AAS

Solution of Copper(Cu) concentration 1000 mg/l Matrix: 2% HNO₃

Lot N: 1025583
Barcode: 83145742

Ref N: A015.2NP.L1

Certification Date: 01.08.2024

Component	Certified Value and uncertainty [mg/l]	Metrological traceability
Cu	998.4 ± 3.0 ^(y)	NIST SRM No 3114 Lot 120618; NIST SRM No 3168a Lot 120629

Notes:

(y) WQP 5.15.1.24 The certified value was obtained by a weighted mean of the results of two independent testing methods among: Classical Volumetric, Primary Gravimetric, Instrumental (ICP/OES, ICP/MS or IC)

Density* 1.007 g/cm³ at 20°C

Starting Material	Batch
CuO	82120610

* These values are not certified

Storage Conditions: Store under normal laboratory conditions, at temperatures between 15°C to 25°C

Expiry date: 01.09.2027

Concept of Certification and traceability statement:

This certified reference material (CRM) is produced using a high purity starting material, acid from sub-boiling and 18 MOhm deionised water and filtered through a 0.2 micron filter. The reported expanded uncertainty of measurement is stated as the standard uncertainty of measurement multiplied by the coverage factor k = 2, which for a normal distribution corresponds to a coverage probability of approximately 95%. The standard uncertainty of measurement has been determined in accordance with EA 4/02. Property of the result of a measurement whereby it can be related to stated references, usually national or international standards, through an unbroken chain of comparisons all having stated uncertainties (ISO VIM). The metrological traceability is using certified reference material traceable to SI of NIST (SRM) or BAM (CRM). All contributions in relation to the certification of standard solutions are considered when evaluating the uncertainty. The measurement results are traceable to SI. All analytical balances used for the preparation of the solution are calibrated yearly under an in-house procedure with analytical weights, traceable to DKD, and are checked daily. Class A laboratory glassware is used. The results from temperature measurement are traceable to SI. The thermometers used for solution's calibration are calibrated from an ISO 17025 accredited laboratory. The ambient conditions are controlled with a hygrometer calibrated from an ISO 17025 accredited laboratory.

Intended use: For Laboratory Use Only

Calibration of AAS
Preparation of "working reference samples"
This statement is not intended to restrict the use for other purposes.

Validation of analytical methods
Detection limit and linearity studies

Instructions for the correct use of this reference material:

This certified reference material can be used directly or can be diluted in an appropriate high purity matrix. Only a clean class A glassware should be used. Do not pipet from container. Obtained concentration (in mg/l) after dilution is a result from the multiplication of certified value of CRM concentration and the CRM's volume used for dilution and divided into the flask's volume used for dilution.

Stability and storage:

This CRM is with a guaranteed stability until ±0.5% of the certified concentration within its shelf life. Stability is guaranteed, provided that the solution is kept in its original packaging, tightly closed stored, as written in the section: Storage Conditions. If storage of a partially used bottle is necessary, it is recommendable that the cap is tightly sealed and the bottle stored in refrigerator to minimize transpiration rate. The laboratory performs stability tests according to MQP 5.14.1 therefore solutions with one and the same bar-code number might have different expiration dates.





CPAchem Ltd. is ISO 17034 (Cert No AR-1635)
and ISO/IEC 17025 (Cert No AT-1636) accredited by ANAB

CPAchem Ltd
www.cpaceh.com
e-mail: info@cpachem.com; tel.: +359 42952901
for France, Belgium and Switzerland:
e-mail: acsd2@wanadoo.fr; tel.: 01 30 57 57 32 / fax: 01 30 57 57 33

Figura G.1 Certificado de calidad de CRM