



Universidad Autónoma de Baja California

Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería

**“Determinación de cobre por análisis de inyección en flujo
en procesos de galvanoplastia”**

TESIS

Para obtener el título de
MAESTRÍA EN CIENCIAS

Presenta
Q.I. GERMÁN ADÁN SÁNCHEZ GALLEGOS

Directora de tesis
DRA. EUGENIA GABRIELA CARRILLO CEDILLO

TIJUANA, B.C

Septiembre 2016

Universidad Autónoma de Baja California
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA
COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

FOLIO No. 181
Tijuana, B. C., a 12 de septiembre de 2016

C. German Adán Sánchez Gallegos
Pasante de: Maestro en Ciencias
Presente

El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la
Opción TESIS

Es propuesto, por la C. Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo

Quien será la responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al
tema Determinación de cobre por análisis de inyección en flujo en procesos de galvanoplastia.

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

- I.- INTRODUCCIÓN
- II.- JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO
- III.- ANTECEDENTES
- IV.- MÉTODO DE REFERENCIA
- V.- OBJETIVOS
- VI.- MATERIALES, EQUIPO Y DISOLUCIONES
- VII.- METODOLOGÍA
- VIII.- CÁLCULOS Y RESULTADOS
- IX.- ANÁLISIS DE MUESTRAS
- X.- CONCLUSIONES
- XI.- REFERENCIAS
- XII.- ANEXOS

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE BAJA CALIFORNIA



FACULTAD DE CIENCIAS
QUÍMICAS E INGENIERÍA

Dr. José Luis González Vázquez
Secretario

Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo
Directora de Tesis

Dr. Luis Enrique Palafox Maestre
Director

CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	5
DEDICATORIA.....	7
SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS.....	8
LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABLAS.....	11
RESUMEN.....	12
1. INTRODUCCIÓN.....	13
2. JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO	15
3. ANTECEDENTES	16
3.1. Metales en el medio ambiente.....	16
3.2. La industria del cobre.....	19
3.3. Efectos del cobre sobre la salud	20
3.4. Efectos ambientales del cobre.....	23
3.5. Exposición a cobre	25
3.6. Aplicación del ion cobre en la industria.....	26
3.7. Métodos para cuantificación de cobre.....	29
3.7.1. Métodos automáticos de análisis.....	35
3.7.2. Análisis por inyección en flujo (FIA)	38
3.8. Investigaciones relacionadas con cobre y sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA).....	43
4. MÉTODO DE REFERENCIA.....	45
4.1. Biquinolinas	45
4.2. Ácido Bicinconínico	46
5. OBJETIVOS	47
5.1. Objetivo General	47
5.2. Objetivos Específicos	47
6. MATERIALES, EQUIPO Y DISOLUCIONES.....	48
6.1. Reactivos	48

6.2. Equipo.....	48
6.3. Material para el sistema de análisis por inyección en flujo (FIA).	50
6.4. Material de laboratorio	50
6.5. Preparación de disoluciones de cobre	51
7. METODOLOGÍA.....	52
7.1. Muestras de procesos de galvanoplastia.....	52
7.2. Configuración del sistema FIA.....	52
7.3. Diseño de experimentos	54
7.3.1. Draper-Lin Small.....	54
7.3.2. Diseño de experimentos con nombre DDC 2 ³ + Estrella.....	55
8. CÁLCULOS Y RESULTADOS.....	58
8.1. Resultados del diseño de experimentos Draper-Lin Small	58
8.2. Resultados del diseño de experimentos DDC 2 ³ + Estrella	61
8.3. Curva de calibración.....	64
8.4. Intervalo de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen.....	66
8.5. Límites de detección y cuantificación	67
8.7. Evaluación de las interferencias en el proceso del método de análisis por flujo continuo.	69
9. ANÁLISIS DE MUESTRAS.....	70
9.1. Muestra de industria de platinado	70
9.2. Muestra de industria de galvanizado	71
10. CONCLUSIONES.....	73
11. REFERENCIAS.....	74
12. ANEXOS.....	80
Anexo 1. Tabla Estadística de la Distribución t de Student.....	80
Anexo 2. XXVIII CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA	81

AGRADECIMIENTOS

INSTITUCIONALES

Agradezco el apoyo económico que recibido por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), para realizar mis estudios de posgrado.

Gracias por la oportunidad que me dio la Universidad Autónoma de Baja California y la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería por haberme aceptado en su programa educativo de posgrado, así como darme las herramientas y espacio para poder ejercer y enriquecer mis conocimientos en la maestría.

PERSONALES

Le agradezco a Dios por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi carrera, por ser mi fortaleza en los momentos de debilidad y por brindarme una vida llena de aprendizajes, experiencias y sobre todo felicidad.

Le doy gracias a mi tía Sara Gallegos, mi tío Francisco Gonzales, mi prima Olga Olivia y Ninfa Jazmín por apoyarme en todo momento, los valores que me han inculcado, y por haberme dado consejos y fortaleza cuando más lo necesitaba. Me demostraron que puedo ser emprendedor por la iniciativa que tengo para hacer las cosas y fuerte para soportar situaciones que se me presenten en la vida y darle solución, siempre dando la mejor cara.

A mis hermanos Omar Fernando y Oscar Gabriel por ser parte importante de mi vida y representar la unidad familiar, que a pesar de donde nos encontremos siempre estamos cuidándonos unos a otros y gracias a ustedes pude salir adelante en cada etapa de mi vida escolar.

Le agradezco la confianza, apoyo y dedicación de tiempo a la Dra. María del Pilar Haro Vázquez, por haber compartido conmigo sus conocimientos dentro y fuera del salón de clases, por su paciencia sobre todo para explicarme temas de clase que no

entendía a la primera vez así como también sus experiencias personales que me hicieron valorar y poner más empeño a cada actividad que haga.

Hago una mención especial a la Dra. María del Pilar Cañizares Macías por su apoyo para la realización de esta tesis al recibirme en su laboratorio en la Universidad Autónoma Nacional de México (UNAM) y darme los consejos necesarios para poder desarrollarme como profesionista dentro y fuera de la universidad.

Gracias a la Dra. Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo por creer en mí y tener la confianza en brindarme la oportunidad de desarrollar una tesis de maestría, por el apoyo durante el desarrollo de la investigación así como los consejos para ser mejor cada día y crecer profesionalmente como persona al perder mis miedos frente al público, y por compartir momentos de su vida junto a sus alumnos que siempre nos hace sonreír de manera espontánea. ¡Me quedo con lo mejor de su persona!

A mi mejor amiga Paloma Angelina Díaz Acosta por haber sido una excelente compañera durante mi licenciatura y ahora la maestría, por brindarme su confianza, su apoyo inmenso y motivarme a seguir adelante en momentos de inseguridad y desesperación, sobre todo por dejarme formar parte de los mejores momentos de su vida.

DEDICATORIA

Le doy gracias a mi madre María de Jesús Gallegos Flores y mi tutor Abraham Vela por apoyarme en todo momento, los valores que me han inculcado, y por haberme dado la oportunidad de tener una educación y llegar hasta este nivel; que no fue fácil el camino pero tampoco imposible, donde hubo muchas situaciones difíciles que parecían no tener salida y que afronte cada una de ellas de la mejor manera para valorarlas y ser un hijo ejemplar ante los demás, que cada día me pongo metas y siempre están ahí para darme consejos y cumplirlas, recordándome quien soy, de donde vengo y hasta donde quiero llegar... ¡Gracias de todo corazón y a Dios por tenerlos aquí conmigo, los quiero mucho nunca lo olviden!.

SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

A	Área de pico
ANOVA	Análisis de varianza (por sus siglas en inglés)
BP	Bomba peristáltica
DER	Desviación estándar relativa
EPA	Agencia de Protección del Medio Ambiente de E.U.A.(por sus siglas en inglés)
FIA	Análisis por inyección en flujo (por sus siglas en inglés)
FAAS	Espectroscopia de absorción atómica en flama
gl	Grados de libertad
H	Altura de pico
VI	Válvula de inyección
LC	Límite de cuantificación
LD	Límite de detección
μ	Media aritmética de una población
mm	Milímetros
n	Tamaño de muestra
QL	Quimioluminiscencia
R1, R2	Reactores
r^2	Coeficiente de regresión lineal
r	Coeficiente de correlación lineal
σ^2	Varianza
s	Desviación estándar
SC	Suma de términos cuadráticos
SIA	Análisis por inyección secuencial (por sus siglas en inglés)
t	Tiempo
UV-Vis	Ultravioleta-Visible
w	Desechos
W	Ancho de pico
$\bar{x}$	Media aritmética de una muestra

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Diosa de la fecundidad en bronce, época tartésica, en el museo arqueológico de Sevilla.....	13
Figura 2. Moneda de Finlandia hecha decupro-níquel.....	13
Figura 3. Metales pesados: níquel, cromo, selenio, zinc, mercurio, arsénico y cobre.....	17
Figura 4. Alimentos que contienen cobre.....	21
Figura 5. Contaminación por la extracción de cobre en la Ciudad Rusa de Karabash en los Urales.....	22
Figura 6. Anillo de Kayser-Fleischer característico por exceso de cobre.....	22
Figura 7. Prevenir la acumulación del cobre en el suelo ahora es más fácil.....	24
Figura 8. Diagrama de contaminación por metales pesados.....	25
Figura 9. Diagrama del procedimiento de galvanizado.....	27
Figura 10. Pieza de codo de 90° realizada por el proceso de galvanizado.....	29
Figura 11. Diagrama de orbitales atómicos de excitación.....	30
Figura 12. Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica.....	30
Figura 13. Esquema de las transiciones que se presentan en UV-Vis.....	31
Figura 14. Representación esquemática de espectrofotómetros.....	32
Figura 15. Color de acuerdo su longitud de onda.....	35
Figura 16. Esquema general de un sistema analítico automático discontinuo.....	36
Figura 17. Esquema general de un sistema analítico automático continuo.....	37
Figura 18. Elementos básicos de un sistema FIA.....	41
Figura 19. Señal obtenida de la configuración FIA.....	42
Figura 20. Reacción de Cu^{+1} y ácido bicineónico.....	46
Figura 21. Sistema de detección: proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra.....	48
Figura 22. Sistema de propulsión: flujo constante, ausente de impulsos y perfectamente reproducibles.....	49
Figura 23. Sistema de inyección: Volumen de muestra muy preciso y reproducible.....	49
Figura 24. Sistema de reacción: permite el proceso de reacciones simultáneamente.....	50
Figura 25. Primera configuración para el sistema FIA.....	52
Figura 26. Segundo configuración para el sistema FIA.....	53
Figura 27. Configuración FIA para la determinación de cobre.....	53
Figura 28. Diseños centrales compuestos para $k=2$ y $k=3$	56
Figura 29. Gráfico de los efectos principales del diseño Drapper-Lin Small.....	59
Figura 30. Diagrama de Pareto del diseño Drapper-Lin Small.....	59
Figura 31. Gráfico de superficie de respuesta del Draper-Lin Small.....	60
Figura 32. Gráfico de efectos principales sobre la absorbancia sobre el DDC 2^3 + Estrella.....	62
Figura 33. Gráfico de superficie de respuesta del DDC 2^3 + Estrella.....	62
Figura 34. Diagrama de Pareto para el diseño DDC 2^3 + Estrella.....	63
Figura 35. FIagrama de curva de calibración para cobre.....	64
Figura 36. Curva de calibración para cobre.....	65

Figura 37. FIagrama de exactitud como reproducibilidad para Cu^{+2}	68
Figura 38. FIagrama de la industria de platinado.	70
Figura 39. FIagrama de la industria de galvanizado.	71

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Ejemplos de algunos episodios de envenenamiento por metales	18
Tabla 2. Productores de cobre a nivel mundial	20
Tabla 3. Métodos automáticos continuos.	38
Tabla 4. Publicaciones relacionadas con cobre y sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA).....	43
Tabla 5. Coeficiente molar de variación para complejos de Cu (I).	45
Tabla 6. Compuestos utilizados en la determinación de cobre.	46
Tabla 7. Diseño Draper-Lin Small con cuatro variables.	55
Tabla 8. Diseño de experimentos DDC 2 ³ + Estrella con tres variables.....	57
Tabla 9. Experimentos realizados utilizando un diseño Draper-Lin Small con cuatro variables y su respuesta.....	58
Tabla 10. Análisis de varianza para el diseño de Drapper-Lin Small.....	60
Tabla 11. DDC 2 ³ + Estrella con respuesta.....	61
Tabla 12. Análisis de varianza para el DDC 2 ³ + Estrella.	63
Tabla 13. Valores óptimos para las 4 variables.....	64
Tabla 14. Interferencias de iones.....	69
Tabla 15. Datos de la muestra de la industria de platinado.	70
Tabla 16. Datos de la muestra de la industria de galvanizado.	72

RESUMEN

El cobre es el metal industrial más antiguo de la tierra, después de los metales preciosos oro y plata, favorece el desarrollo sostenible porque es duradero y reciclable sin perder sus propiedades y es segundo metal más consumido detrás del aluminio, su consumo mundial en el año 2000 fue de 20 millones de toneladas de las cuales el 25% procedían de chatarras.

El cobre se puede encontrar en muchos tipos de alimentos, en el agua potable y en el aire. El cobre puede viajar grandes distancias en la superficie del agua, ya sea en suspensión de partículas de lodo o como iones libres. Por lo tanto, hay una continua necesidad para el desarrollo de un método simple, sensible y selectivo para la determinación de cobre con el fin de monitorear los límites máximos permisibles establecidos por las legislaciones en materia ambiental.

El análisis por inyección en flujo (FIA) tiene la ventaja técnica, sobre las metodologías realizadas en lote, tiene un pequeño consumo de reactivos, poca generación de residuo y alta frecuencia de muestreo. Para la determinación de cobre se seleccionó la reacción del ácido bicinconínico propuesta por Case & Lesser en 1966 combinada con la metodología de análisis por inyección en flujo (FIA).

En este trabajo se evaluó una configuración de inyección en flujo para determinar cobre espectrofotométricamente a 560 nm por la formación de un complejo púrpura con ácido bicinconínico, obteniendo una ecuación de regresión lineal de: **$A = 0.0534 * [mg/L Cu^{+2}] - 0.0029$** , los valores de los coeficientes de regresión y correlación lineal son de 0.9996 y 0.9998 respectivamente. El intervalo lineal va de 0.21 a 8.40 mg/L de Cu^{+2} y es más amplio en comparación con el análisis en lote. Se pueden analizar 28 muestras por hora, se obtuvo la precisión como repetibilidad obteniendo un coeficiente de variación de 1.3%.

1. INTRODUCCIÓN

El cobre es un elemento químico de número atómico 29, masa atómica 63.54 y símbolo Cu; es un metal de color pardo rojizo, brillante, dúctil, muy maleable, resistente a la corrosión y buen conductor de la electricidad y el calor; es el metal de más usos y entre los cuales se encuentra la fabricación de cables, líneas de alta tensión, maquinaria eléctrica, recubrimientos metálicos y aleaciones, siendo las dos más importantes el latón (zinc-cobre), (figura 1) bronce (estaño-cobre), y (figura 2) cuproníquel (Oxford University 2016).



Figura 1. Diosa de la fecundidad en bronce, época tartésica, en el museo arqueológico de Sevilla.
(Santos 2016).



Figura 2. Moneda de Finlandia hecha decupro-níquel.
(López Filatelia 2014).

El cobre es utilizado en la industria del galvanizado para dar acabados más brillantes y para soportar los recubrimientos metálicos posteriores en el proceso, se basa en el traslado de iones metálicos desde un ánodo a un cátodo, donde se depositan en un medio líquido acuoso, compuesto fundamentalmente por sales metálicas y ligeramente acidulado.

En México el cobre se encuentra regulado por la Secretaría de Salud en la Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, la cual menciona que el límite máximo permisible en agua potable es de 2 mg/L (NOM-127-SSA1-1994 2000).

La Environmental Protection Agency EPA por sus siglas en inglés establece que el agua potable no contenga más de 1.3 mg Cu/L (Marin Ruiz 2016).

La espectrometría UV-Visible es uno de los métodos analíticos registrados para la cuantificación de cobre; esta técnica analítica permite determinar la concentración de un compuesto en solución basado en la absorción o emisión de radiación electromagnética a una longitud de onda definida para el cobre, la cual es proporcional a la concentración, y está representado por la Ley de Beer ($A = \epsilon bc$).

Entre los métodos automáticos de análisis se encuentra el Análisis por Inyección en Flujo (FIA: flow injection analysis, por sus siglas en inglés) se basa en la inyección de una muestra líquida en una corriente continua no segmentada (generada por el uso de una bomba peristáltica), reaccionando dentro del reactor, formando una zona de dispersión del bolo, el cual es transportado hacia el detector, para obtener una señal que es proporcional a la concentración.

Para la determinación de cobre en esta tesis se eligió una reacción la cual involucra la reducción a Cu^{+1} utilizando ascorbato de sodio y la posterior reacción con el ácido biconínico para formar el complejo purpura con la técnica de análisis por inyección de flujo (FIA), que involucra una celda de flujo y un detector de UV-Vis, registrando continuamente la absorbancia, con el objetivo de desarrollar un procedimiento en flujo validado para cuantificar cobre en muestras acuosas con alta frecuencia de muestreo, un menor consumo de reactivos y una baja generación de residuos.

2. JUSTIFICACIÓN DE PROYECTO

El proyecto para la determinación de cobre por flujo continuo surge por la necesidad de tener un método sencillo, sensible y eficiente para su cuantificación, con un consumo pequeño de reactivos y a su vez genere mínimo residuo, ya que los métodos reportados en la literatura, incluyen pre-tratamiento de muestra o detector de absorción atómica, con largos tiempos de análisis y costos elevados.

El cobre proviene de diversas fuentes a nuestro alrededor y al igual que otros metales está regulado por diferentes organismos tanto ambientales como de salud.

3. ANTECEDENTES

3.1. Metales en el medio ambiente

El creciente interés despertado por el estudio de metales pesados en diferentes tipos de muestras en las últimas décadas puede entenderse, por una parte, a la alta toxicidad que presentan muchos de ellos, y por otra, a su elevada persistencia en el medio ambiente, por lo que surge un interés de tener regulado cada uno de ellos, como lo expresa Nriagu y Paycna, *“el considerable aumento de la circulación de metales tóxicos a través del suelo, agua y aire, se ha convertido en un asunto medioambiental que entraña riesgos desconocidos para las generaciones venideras”* (Nriagu y Paycna 1988), por lo que la forma en que se encuentre el metal (iónico, atómico o compuesto) además de los factores ambientales como el pH, la dureza del agua, el potencial redox, tipo de suelo y sedimento, así como el contenido orgánico, determinarán su disponibilidad en el ecosistema (Vicente Martorrel 2010).

El término metal pesado se ha venido utilizando en la literatura científica desde hace unos setenta años para referirse a una serie de elementos metálicos con determinadas características comunes: son componentes naturales de la corteza de tierra y no pueden ser degradados o ser destruidos. Actualmente los metales pesados son aquellos cuya densidad es por lo menos cinco veces mayor que la del agua, siendo toxico o venenoso aun en concentraciones bajas (EcuRed 2016), algunos de ellos se muestran en la figura 3. No obstante, a lo largo de este período han sido muchas las definiciones que se han utilizado para su clasificación, como menciona Duffus en su artículo publicado en el 2002 (Duffus 2002), donde concluye que *“El término ‘metal pesado’ nunca se ha definido por ninguna autoridad tal como la IUPAC.”*, existiendo gran confusión debido al *“número tan amplio de definiciones aportadas por los distintos autores”*.



Figura 3. Metales pesados: níquel, cromo, selenio, zinc, mercurio, arsénico y cobre (CDS-Peru 2016).

Además, el potencial de toxicidad en un elemento metálico dado, está más relacionada con alguna de las formas químicas en las que pueda encontrarse, que con el conjunto de todas las formas químicas que conforman el propio metal como tal (Pinto Ganfornina, Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. 2008). Como ejemplo podemos citar el caso del cromo, el cual presenta una toxicidad aproximadamente cien veces superior cuando se encuentra en estado de oxidación +6 que cuando lo hace en estado de oxidación +3, aunque también presenta un estado de oxidación +2. Otros metales que podemos encontrar en el ambiente trabajando con diferente valencia como es el caso del mercurio que trabaja con +1 y +2, el cadmio con +2, el plomo con +2 y +4, el cobre con +1 y +2, entre otros.

Aunque, en muchos casos, la presencia de metales pesados en el medioambiente tiene un origen natural, su exceso suele estar relacionado fundamentalmente con el aumento de los residuos generados por las distintas actividades antropogénicas. Así, las aguas residuales urbanas, industriales, agrícolas, etc., contienen grandes cantidades de metales pesados comparadas con sus niveles naturales; cuando éstas llegan al mar arrastradas por los ríos, los metales pesados pueden incorporarse a la cadena trófica a través de los distintos microorganismos presentes en el ecosistema pudiendo llegar hasta el hombre y provocar efectos perjudiciales en la salud e incluso la muerte. En este sentido, en la tabla 1 se muestran acontecimientos que provocaron mortalidad en los seres vivos por metales (Pinto Ganfornina, Nuevas alternativas para

la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. 2008).

Tabla 1. Ejemplos de algunos episodios de envenenamiento por metales (Pinto Ganfornina, Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. 2008).

Metal	Forma química	Lugar	Población afectada	Fuente de contaminación	Año
Hg	Metil-Hg	Bahía de Minamata (Japón)	Pescadores y familias	Efluente industrial	1953
Hg	Metil-Hg	Nügata (Japón)	Pescadores y familias	Efluente industrial	1964-1965
Hg	Fungicida	Irak	Granjeros y familias	Semillas de trigo	1972
Cd	Cd	Toyama (Japón)	General	Mina de zinc	1947
Pb	PbCrO ₄	Hong Kong	Soldados británicos	Especia (curry)	1969
Cu	CuSO ₄	Scheveningen Holanda	Peces	Cristales de CuSO ₄	1972
Cr	Cr (III) y Cr (VI)	Hokkaido (Japón)	Trabajadores	Inhalación de gases	1960

Por tanto, el análisis de metales pesados en el agua resulta de gran interés en los campos de la química, geología, biología, toxicología, ecología, física, medio ambiente, etc., así como para las autoridades y en muchos sectores productivos. Aunque existen gran cantidad de alternativas analíticas para la cuantificación de los elementos en todas sus formas, en la mayoría de los casos los análisis suelen ser complejos y de elevado costo económico. Esto es debido a la complejidad que presenta la matriz de la muestra y a las bajas concentraciones en las que suelen estar presentes estos metales(Pinto Ganfornina, Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. 2008). Esta situación es especialmente significativa en el caso de muestras en agua de mar,por ejemplo la concentración de cobre es de $1 \mu g.L^{-1}$ y se incrementa si es mayor el aporte de agua dulce por lo que puede variar entre $0,2-100 \mu g.L^{-1}$, el Cd

entre $1-100 \cdot ng.L^{-1}$, el Zn puede alcanzar valores superiores a $100 \mu g.L^{-1}$, entre otros. (Kennish 1997)

3.2. La industria del cobre

El cobre es un recurso natural no renovable extraído de la corteza terrestre. Fue el primer metal utilizado por el hombre, bajo la forma de cobre nativo o natural de alta pureza, en la fabricación de herramientas y productos de ornamentación. Pero, no es hasta comienzos del siglo XX, con la instalación de grandes generadores eléctricos, líneas de transmisión y distribución de energía, que el cobre se transforma en uno de los metales más utilizados en el mundo, debido al aumento de la demanda de electricidad junto con la adopción del cobre como referencia estándar de conductividad eléctrica por la Comisión Electrotécnica Internacional (CEI) en 1913 (Luengo 2011).

La producción mundial de cobre durante el 2011 alcanzó un total de 16.10 millones de toneladas métricas de cobre fino. El principal país productor es Chile (Escondida, Codelco Norte, Collahuasi, El Teniente y Los Pelambres), como se puede ver en la tabla 2, con más de un tercio del total, seguido por Perú, China, dos en Indonesia, una en Estados Unidos, una en Rusia y otra en Perú (Pelaez Magaña 2012).

Tabla 2. Productores de cobre a nivel mundial
(Pelaez Magaña 2012)

Rango	País	Producción en 2011 (ton/año)
1	Chile	5420
2	Perú	1220
3	China	1190
4	Estados Unidos	1120
5	Australia	940
6	Zambia	715
7	Rusia	710
8	Indonesia	625
9	Canadá	550
10	República Democrática del Congo	440
11	Polonia	425
12	México	365
13	Kazajistán	360

3.3. Efectos del cobre sobre la salud

En los organismos vivos, incluyendo el hombre, se considera un elemento esencial, ya que participa en un gran número de procesos biológicos como el transporte de oxígeno, actividades redox (transporte de electrones) y como cofactor de enzimas o metaloenzimas. Además, se encuentra normalmente en todos los tejidos del cuerpo humano, en la sangre, la orina, las heces, el cabello y las uñas. También se encuentra de manera natural en la dieta como cereales integrales, nueces y leguminosas, como se puede observar en la figura 4, tanto en los alimentos como en el agua, estimándose un consumo medio de un miligramo de cobre al día. No obstante, una ingesta excesiva de éste puede provocar efectos tóxicos en los organismos, ya que puede inhibir la actividad enzimática y afectar al funcionamiento normal de células, tejidos y órganos (Vega Arciniegas y Vélez Valencia 2011).



Figura 4. Alimentos que contienen cobre
(FADETA 2016)

La mayoría de los compuestos de cobre se depositan y se enlazan tanto a los sedimentos del agua como a las partículas del suelo. Estos compuestos forman la mayor amenaza para la salud humana, generalmente son solubles en agua (Lenntech 2016).

Las concentraciones del cobre en el aire común son usualmente bastante bajas, así que la exposición por respiración es descartable, no así en zonas cercanas a fundiciones que procesan el cobre metálico y aumentan su grado de exposición. La gente que vive en casas con tuberías de cobre esta expuesta a niveles más altos que el resto de la población, ya que el cobre es liberado por el proceso de corrosión de las mismas(Lenntech 2016).

La presencia de cobre particulado se debe a los residuos generados de las plantas industriales que procesan este mineral y que pueden ser arrastrados varios kilómetros desde la fuente de emisión (ver figura 5), para ser depositados en el suelo por gravedad, por lluvia o nieve, o bien llegar hasta el mar, donde se pueden unir a las partículas suspendidas en el agua, depositándose finalmente en los sedimentos.



Figura 5. Contaminación por la extracción de cobre en la Ciudad Rusa de Karabash en los Urales
(La reserva 2012)

La exposición profesional al cobre puede ocurrir, esto puede llevar a tener gripe conocida como la fiebre del metal. Esta fiebre pasará después de dos días y es causada por una sobre sensibilidad.

Exposiciones de largo periodo al cobre pueden irritar la nariz, la boca, los ojos como se observa en la figura 6, causar dolor de cabeza, estómago, mareos, vómitos y diarreas. Una toma de muestra grande de cobre puede causar daño al hígado y los riñones e incluso la muerte. No se ha determinado aún si el cobre es cancerígeno. Hay artículos científicos que indican una unión entre exposiciones de largo término a elevadas concentraciones de cobre y una disminución de la inteligencia en adolescentes (Lenntech 2016).



Figura 6. Anillo de Kayser-Fleischer característico por exceso de cobre.
(Salas Ch. 2010).

3.4. Efectos ambientales del cobre

Los niveles de cobre accesible en el ambiente aumentan en áreas con actividades humanas que elevan su abundancia. Estas actividades antrópicas por las que el cobre está presente en suelo incluyen: fundición (Beavington 1977), minería, actividades industriales, residuos domésticos, aplicación de fertilizantes, alguicidas y fungicidas (Yamamoto, Tatsuyama y Uchiwa 1985).

En concentraciones altas el cobre es tóxico para los organismos, principalmente para plantas y peces. En plantas produce lesiones en las raíces, inhibe el crecimiento radicular y promueve la formación de raicillas secundarias cortas y de color pardo. También produce clorosis (producción de insuficiente clorofila), en algas y hongos previene la germinación de esporas y por lo tanto la reproducción de la especie.

En peces, los iones de cobre interrumpen la regulación del sodio (Kamunde, Woods y Niyogi 2006) (Laurén y McDonald 1986), en un nuevo estudio, que será presentado en la reunión de la Sociedad para la Biología Experimental, el equipo muestra que los peces no pueden oler una señal olorosa de peligro emitida por otros peces en aguas contaminadas con cobre, se menciona que: "En la investigación se muestra que el cobre afecta la función de un tipo específico de neuronas olfativas en los peces, lo que les impide detectar señales olfativas importantes que se utilizan para detectar peces heridos por depredadores", "Esto significa que los peces en un ambiente contaminado con cobre no serían capaces de detectar compuestos liberados durante un ataque de depredadores y potencialmente no los evitarían, mientras que los peces en un ambiente contaminado con níquel serían capaces de detectar estos compuestos y desarrollar comportamientos para evadir a los depredadores", explica el Dr. Bill Dew (OLDEPESCA 2013) y en mamíferos puede producir daño en el hígado, (Kamunde, Woods y Niyogi 2006), como se puede ver en la figura 7 el efecto de suelos contaminados con cobre.



Figura 7. Prevenir la acumulación del cobre en el suelo ahora es más fácil.
Efecto en el ganado bovino por suelos contaminados con cobre.
(Perry 2012).

En la figura 8 se muestra el ciclo de la contaminación por metales pesados en el medio ambiente. Sin embargo, en concentraciones más altas pueden conducir al envenenamiento. El envenenamiento por metal pesado podría resultar, por ejemplo, de la contaminación del agua potable (ej. tuberías del plomo), las altas concentraciones en el aire cerca de fuentes de la emisión, o a través de la cadena alimenticia (Miliarium 2004).

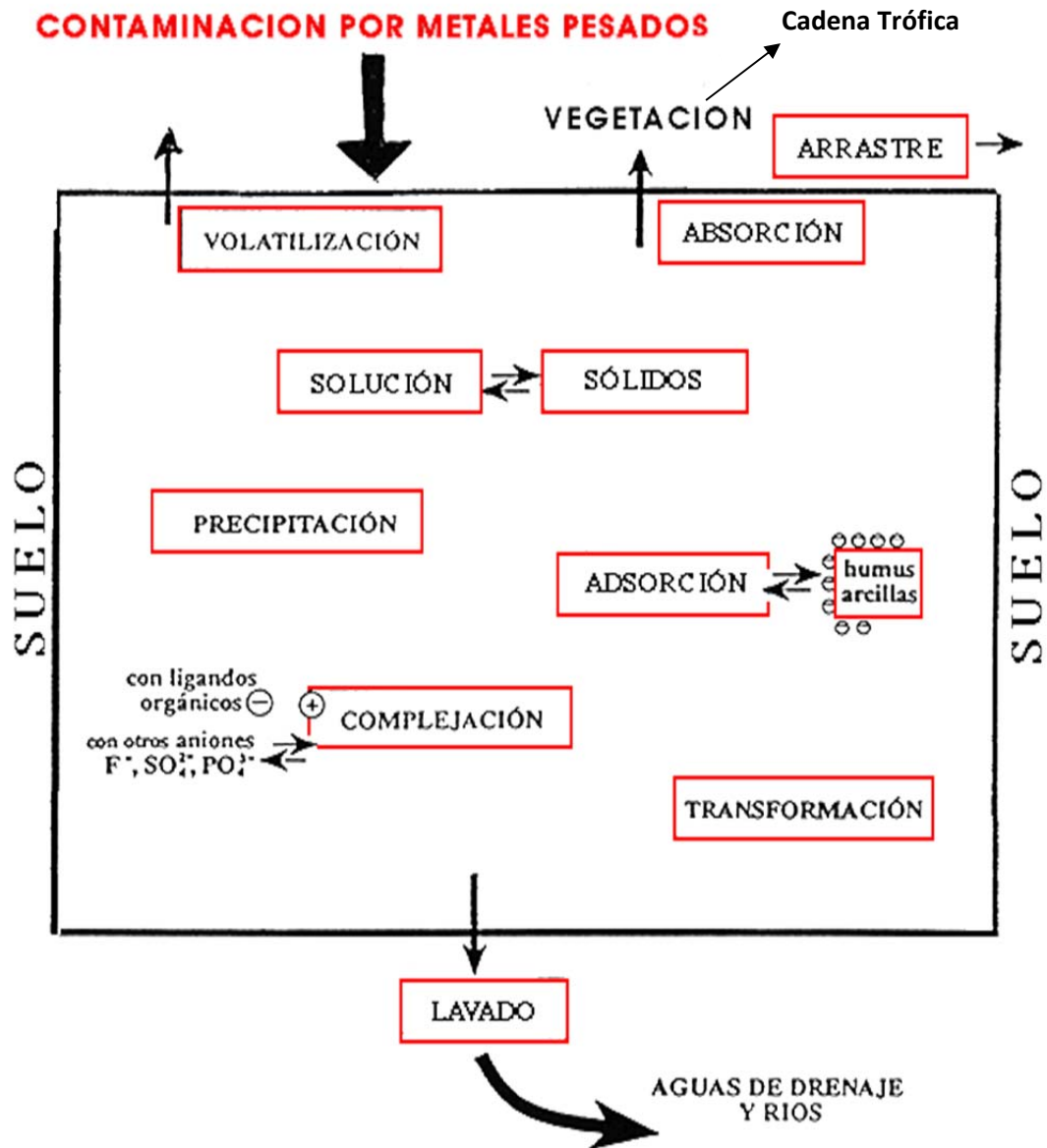


Figura 8.Diagrama de contaminación por metales pesados.
(Miliarium 2004).

3.5. Exposición a cobre

El cobre se encuentra en todos los compartimentos ambientales de forma natural, por lo que su acumulación a través de la cadena alimentaria debe provenir de su incorporación al medio por otras vías. Esta acumulación se realiza por procesos naturales, como pueden ser: erupciones volcánicas, incendios forestales, polvo

arrastrado por el aire, los restos de fauna y vegetación, espuma del mar y por las actividades antropogénicas, entre las más importantes se pueden citar: combustión de residuos, combustibles fósiles, aguas residuales industriales y urbanas, residuos de minería, producción de madera, producción de fertilizantes, entre otros. (Vega Arciniegas y Vélez Valencia 2011)

En el caso de las aguas residuales industriales o urbanas, las partículas con cobre se acumulan en los sedimentos de los ríos, lagos y estuarios. Una vez que el cobre llega a los sedimentos, se producen alteraciones en las características fisicoquímicas del sistema, por efectos de lixiviación hasta del 28% del cobre presente y ser absorbido por los distintos microorganismos presentes en el mismo, siendo retenido en forma particulada en el sistema de filtración de los organismos que habitan el fondo de los ecosistemas, para posteriormente incorporarse a la cadena trófica hasta llegar al hombre (Pinto Ganfornina, Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales. 2008). El grado de exposición por cobre en un individuo está determinado por diferentes factores como la concentración o la dosis, la duración, tiempo de exposición, el contacto con otros agentes químicos, la edad, la dieta, el sexo, el estilo de vida o el estado de salud del mismo (Vega Arciniegas y Vélez Valencia 2011).

3.6. Aplicación del ion cobre en la industria

El cobre y sus aleaciones son ampliamente usados en una gran variedad de ambientes y aplicaciones debido a su excelente resistencia a la corrosión, la cual va acompañada con combinaciones de otras propiedades deseables, tales como la gran conductividad eléctrica y térmica, dúctil y maleable, entre otras propiedades mecánicas y resistencia a la bio-contaminación. Se han encontrado artefactos de aleaciones de cobre en las condiciones originales, después de haber estado en la tierra por miles de años; además se conoce que las estructuras de construcción que forman las cubiertas con aleaciones de cobre en ambientes rurales, han presentado corrosión de 0.4mm en 200 años. Las aleaciones de cobre resisten muchas soluciones salinas, alcalinas y químicos orgánicos, siendo susceptible a un ataque más rápido en ácidos oxidantes, sales metálicas fuertemente oxidantes, azufre,

amoníaco (NH_3), y algunas combinaciones de estos. La reacción del cobre con azufre y sulfatos para formar sulfuros de cobre (CuS o Cu_2S), lo cual limita su uso en estos medios (Enriquez Toledo 2016).

La aplicación del ion cobre en la industria se realiza por un proceso de galvanizado, el cual consiste en un recubrimiento de cobre sobre las piezas de acero o fundición mediante inmersión de las mismas en un baño de cobre ácido o alcalino (EUROTEGA 2016).

Para obtener buenos resultados es necesario que se verifiquen ciertas condiciones, como son:

1. El diseño de las piezas debe ser adecuado para la galvanización.
2. Las inmersiones de las piezas deben distribuirse en función del tamaño del tamaño de la tina y corriente de galvanización.
3. El peso de las piezas está condicionado por los dispositivos de elevación y transporte existentes en el taller de galvanización.
4. Utilización de aceros adecuados para galvanización.
5. Control del estado superficial de las piezas a galvanizar

En la figura 9 se muestran las etapas generales del proceso de galvanizado, en las cuales los enjuagues son una parte importante debido a que pueden causar contaminación cruzada por arrastre entre una tina y otra, mermando la calidad de las piezas a recubrir en la tina de galvanizado.

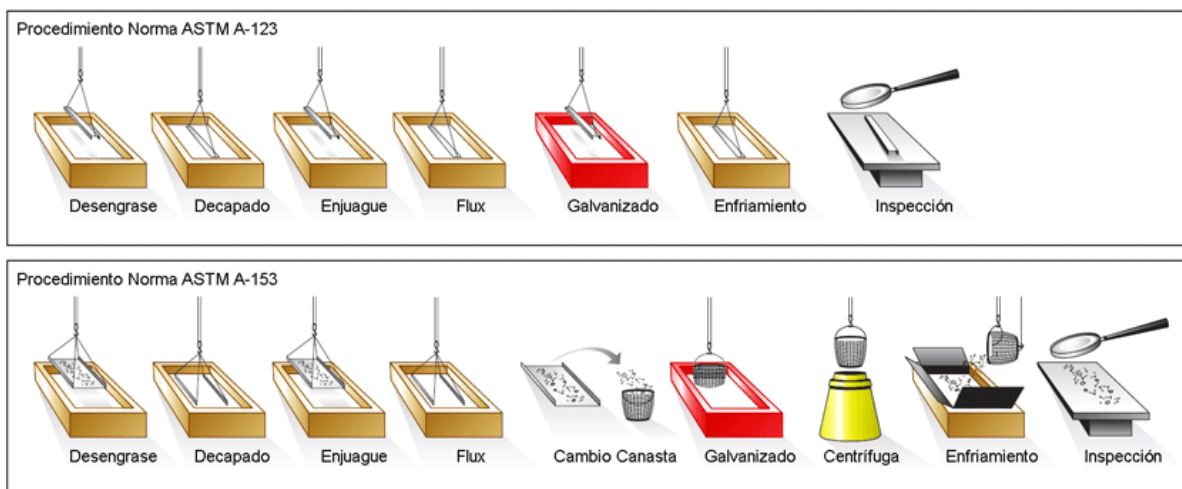


Figura 9. Diagrama del procedimiento de galvanizado
(CEMESA 2016).

1. Pretratamiento: esta etapa incluye los pasos que sufre la muestra desde la recepción al proceso hasta la preparación para el recubrimiento, las cuales son: **desengrasado**, **decapado** y **fluxado**.
 - En el **desengrasado** las piezas se someten a un proceso en el cual se eliminan posibles restos de grasa, aceites o pintura, sumergiéndolas en un desengrasante ácido a 35°C.
 - En esta etapa del **decapado** se elimina el óxido y otros compuestos que son contaminantes superficiales, y así obtener una superficie del material químicamente pura. Generalmente se utiliza una disolución de ácido clorhídrico a temperatura ambiente, el tiempo de exposición depende del grado de oxidación superficial de las piezas y de la concentración de la solución ácida.
 - El tratamiento de **fluxado** tiene por objeto eliminar cualquier traza restante de impurezas y producir una limpieza intensa de la superficie metálica, utilizando una disolución que contiene una mezcla de sales (mezclas de cloruro de zinc y cloruro amónico), las cuales actúan como los *flux* en soldadura, esto favorece a que la superficie del acero se active notablemente para mejorar la posterior reacción en el baño de cobre.
2. Galvanizado: es el proceso anticorrosivo por definición. Durante la inmersión de los productos en el baño de cobre, se produce la difusión del cobre en la superficie del acero lo que da lugar a la formación de diferentes capas de aleaciones de cobre-hierro de composición variable y una capa exterior de cobre puro que proporciona una gran resistencia a los distintos agentes de corrosión atmosféricos, para posteriormente recubrirla con el metal de acabado (zinc, níquel, cromo, entre otros). Estas soluciones deben tener un control en cuanto a concentración del metal y de los aditivos, así como de la temperatura del baño y corriente eléctrica, para evitar su contaminación y alargar la vida de las disoluciones.
3. Control de calidad: en esta etapa se realiza la verificación de las piezas a través de la inspección visual y de ensayos de los materiales galvanizados, comprobándose su idoneidad, como se muestra en la figura 10. Después de cada paso involucrado en el proceso se requiere que las piezas sean

enjuagadas perfectamente para evitar la contaminación del baño siguiente, esto desde el inicio del proceso de la muestra hasta que llegan a inspección final (EUROTEGA 2016).



Figura 10. Pieza de codo de 90° realizada por el proceso de galvanizado.

La etapa final es pasar la pieza por control de calidad.(COMAP 2016)

3.7. Métodos para cuantificación de cobre

El término espectrometría se basa en la interacción de varios tipos de radiación con la materia, y puede ser aplicado a átomos o moléculas. Los métodos aplicados en esta tesis involucran la interacción de la radiación electromagnética y la materia en un proceso de absorción o emisión de energía por los electrones de valencia de los átomos o moléculas de interés. La espectrometría y los métodos espectrométricos se refieren a la medición de la intensidad de la radiación con un transductor fotoeléctrico u otro tipo electrónico (Skoog, Holler y Crouch 2008).

Entre los métodos analíticos para la cuantificación de cobre esta la espectrofotometría de absorción atómica, este método se basa en que la solución de la muestra se aspira y se introduce en una flama, el elemento se convierte en vapor atómico. De esta manera, la flama contiene átomos del elemento; algunos son excitados térmicamente por la flama, pero casi todos permanecen en estado fundamental y pueden absorber radiación de una determinada longitud de onda producida en una fuente especial que contenga a ese mismo elemento, como se puede apreciar en la figura 11. Las longitudes de onda de la radiación emitida por la fuente son las mismas que absorben los átomos en la flama.

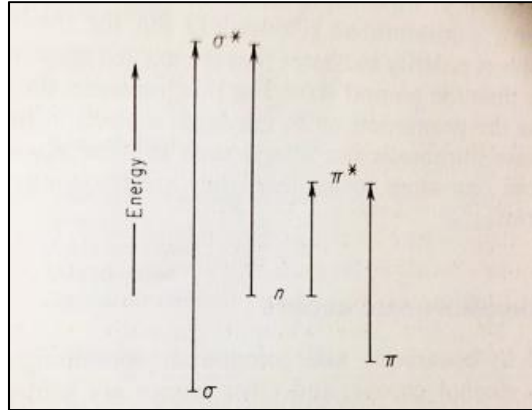


Figura 11. Diagrama de orbitales atómicos de excitación
(Dyer 1965).

Los componentes del espectrofotómetro de absorción atómica son: una fuente luminosa (para el o los elementos por analizar), la flama que actúa como celda, monocromador y detector, en el orden como se especifica en la figura 12.

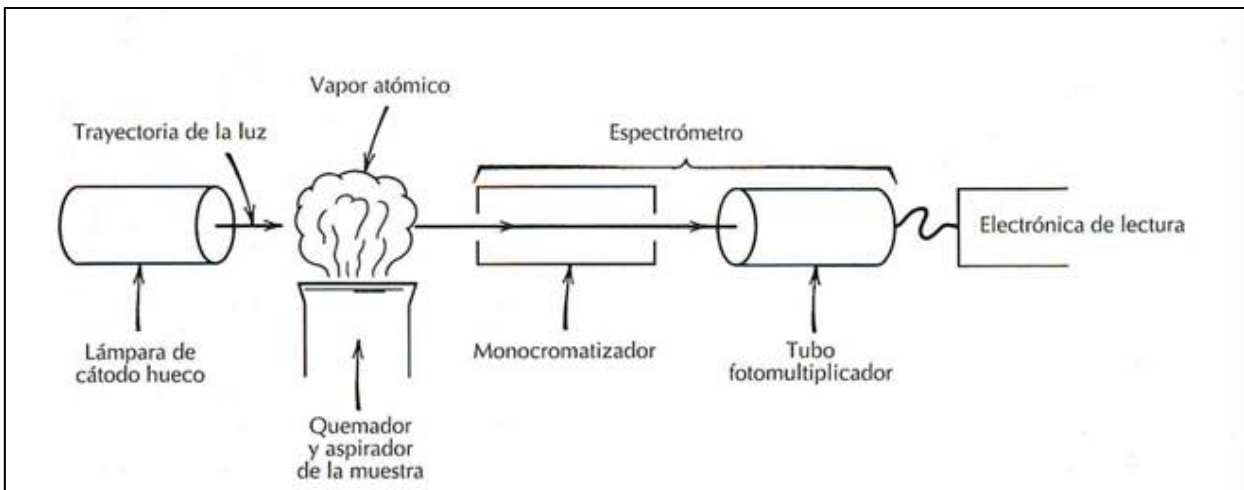


Figura 12. Componentes de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica
(Cornelis 2001).

Para el espectrofotómetro de emisión, no se requieren lámparas de cátodo hueco o una fuente luminosa, la excitación se produce dentro de la flama y el detector registra las energías emitidas a las diferentes longitudes de onda.

La cuantificación por espectrofotometría UV-visible es una técnica analítica muy utilizada por la simplicidad en el manejo de muestras y se basa en la absorción de la radiación electromagnética por las moléculas presentes en la muestra, la cual es

calculada a través de la Ley de Beer, la cual establece que la intensidad de absorción de cada molécula del soluto absorbente en un medio no absorbente contenidos en una celda es proporcional a la concentración en una solución diluida $A = \epsilon bc$, donde ϵ es igual a absortividad molar, b es la longitud de la celda que contiene la muestra en cm y c es la concentración molar. La cantidad de luz absorbida presenta un comportamiento lineal a la concentración.

El tipo de transiciones electrónicas involucradas en esta técnica para la región del ultravioleta y visible son: $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$; siendo las energías de mayor a menor en el orden mencionado, como se muestra en la figura 13.

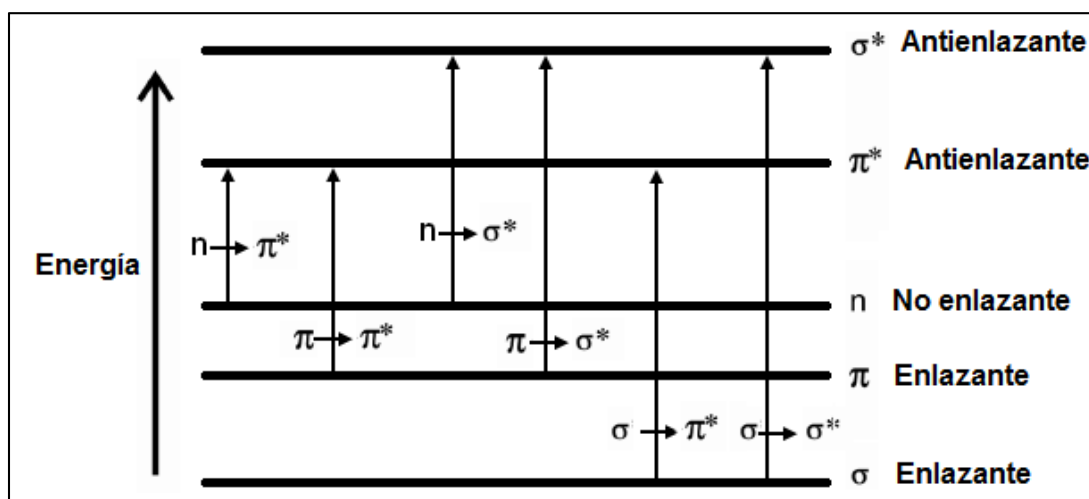


Figura 13. Esquema de las transiciones que se presentan en UV-Vis.
(UNAD 2016).

En la figura 14 se muestran los diagramas de los principales componentes de espectrofotómetros de absorción molecular UV-Vis: a) de un haz y b) de doble haz, los cuales son: fuente de radiación, monocromador, celda, detector y registro de lectura/graficador, considerando la presencia de ranuras y espejos dentro del sistema óptico (Arenas Sosa y López Sánchez 2004).

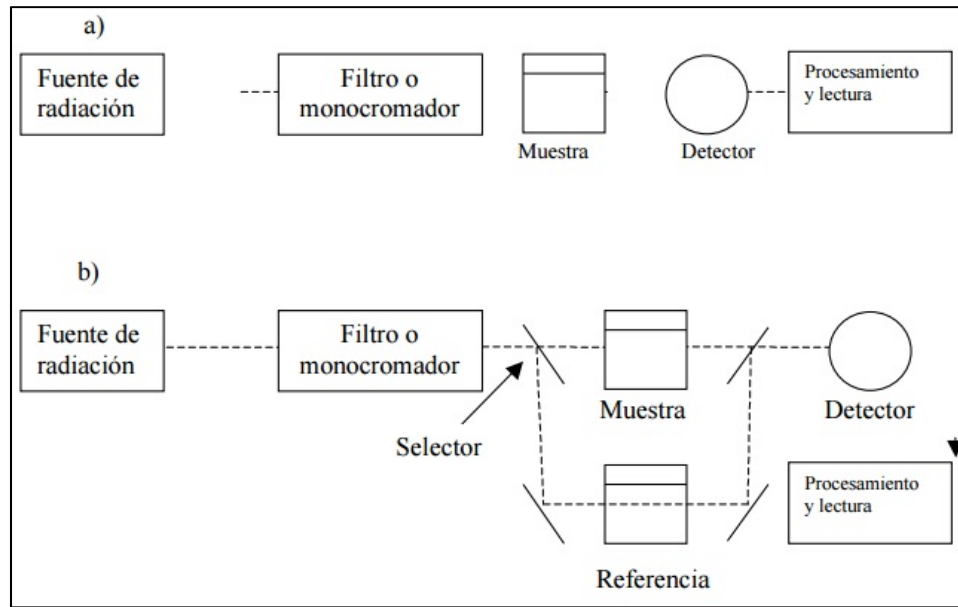


Figura 14. Representación esquemática de espectrofotómetros.

(Arenas Sosa y López Sánchez 2004).

El diseño básico de los espectrofotómetros es semejante para todas las regiones ópticas del espectro electromagnético. Los componentes individuales varían de acuerdo con la región en que se efectúan las mediciones (Watty B. 1982).

Fuentes de Radiación

Las fuentes de radiación deben cumplir con las siguientes características:

1. La señal emitida (P_0) debe ser continua y estable.
2. Debe emitir una señal detectable en toda la región en estudio.
3. La intensidad de la luz emitida debe ser uniforme en toda la región. Como esto es difícil de obtener, es necesario el empleo de diafragmas para que la radiación sea homogénea. Estas características tienen por objeto regular las señales del detector a través de toda la región.

Para la región ultravioleta se emplean tubos de descarga de hidrogeno o deuterio, y para la visible focos con filamento de tungsteno.

Monocromadores

Los monocromadores tienen por objeto descomponer la radiación poli-cromática en sus componentes, permitiendo así el paso de un haz monocromado cuya longitud de

onda corresponda a la región en estudio. Las ventajas que presenta la luz monocromada son:

1. La ley de Beer está basada en las radiaciones monocromadas.
2. La sensibilidad de las medidas aumenta.
3. Las interferencias disminuyen.

La unidad del monocromador consiste en lentes de enfoque, diagrama de entrada, monocromador y diagrama de salida. Los selectores de longitud pueden ser: vidrios coloridos y filtros de interferencia(Watty B. 1982).

Prismas

La radiación que pasa a través de un diafragma se colima con un lente o un espejo y se dispersa por medio de un prisma. La región del espectro en estudio se enfoca por rotación de la luz dispersa o por un sistema de espejos a un diafragma de salida.

La amplitud de la banda efectiva de un prisma disminuye al aumentar el espesor de la base del mismo. Para mantener el tamaño del prisma constante y conservar la mínima amplitud de la banda, generalmente se emplea un prisma Littrow, el cual se obtiene dividiendo el prisma en dos partes iguales por el eje vertical.

Rejillas

Las rejillas de reflexión se emplean con frecuencia para obtener radiación monocromada. Consisten en una superficie aluminizada de alto poder de reflexión que contiene gran número de acanaladuras paralelas muy finas (1000 a 2000 por mm para la región ultravioleta o visible, y de 50 a 300 para la infrarroja. Cada acanaladura, cuando se irradia, se comporta como una pequeña fuente de energía y se produce interferencia con el rayo reflejado. El ángulo de interferencia constructiva depende de la longitud de onda y da lugar a la dispersión de la luz (Watty B. 1982).

Celdas

El recipiente que se utiliza para colocar la muestra ya sea en forma líquida o gaseosa, recibe el nombre de celda, cubeta o célula. Estas son de diferentes materiales, según la región del espectro en estudio. Para la región ultravioleta las celdas son de cuarzo o sílice fundido; también pueden emplearse en la región visible. Las de vidrio no se emplean en ultravioleta visible, además de las vidrio y de cuarzo, actualmente se fabrican celdas de calibrados, pero es necesario que estos se coloquen siempre en la

misma posición para que no se produzcan errores debidos a la longitud de la trayectoria de la luz o al espesor no uniforme del vidrio.

La longitud más común de las celdas es de 1 cm, aunque también existen de 0.1 cm, 2.5 y 10. Es importante que la celda este perfectamente limpia y no debe tocarse con los dedos la parte por donde atraviesa la luz, pues las huellas de grasa alteran los resultados(Watty B. 1982).

Detectores

Los fotones correspondientes a las radiaciones ultravioleta y visible tienen la suficiente energía para emitir electrones cuando chocan contra superficies tratadas con compuestos específicos, que actúan como cátodo. La radiación también puede producir un paso de corriente a través de ciertos semiconductores. En ambos casos se genera una corriente eléctrica que es directamente proporcional al poder radiante de la luz emitida al detector (Watty B. 1982).

- Instrumentos con un haz sencillo: en estos instrumentos el haz proveniente de la fuente pasa al monocromador, donde se dispersa por medio de rejillas o prismas. Las bandas de luz monocromada a diferentes longitudes de onda se enfocan al diagrama de salida y pasan al detector a través de la celda. El aparato se ajusta a 0 y 100% de transmitancia. Los instrumentos con escala de lectura directa dan una respuesta inmediata con una precisión de 1 o 3% de transmitancia. Los instrumentos de haz sencillo deben calibrarse a cada longitud de onda.
- Instrumentos con doble haz: Estos tienen un dispositivo que divide el haz en dos antes de entrar a la muestra. Una parte entra a la celda con muestra y otra a la celda de referencia. Los dos rayos se comparan continua o alternativamente varias veces en un segundo. Por lo tanto, las fluctuaciones provenientes de la fuente, el detector y el amplificador se compensan con la relación de la señal entre la referencia y la muestra.

La espectrofotometría UV-Visible es el método de detección más utilizado en FIA debido al elevado número de especies que presentan transiciones representativas en la zona ultravioleta del espectro otros compuestos que absorben en la región del visible llamados cromoforos, algunos presentan reacciones selectivas que presentan

un color del espectro visible o pueden ser derivatizadas para generar un producto absorbente en la región UV-Visible(Molina García 2012).

La percepción del color depende de la longitud de onda ver figura 15, cuando la luz incide sobre un cuerpo, este refleja con mayor intensidad algunas longitudes de onda que otras. Estas al ser percibidas por el ojo humano determinan el color característico de dicho cuerpo.

Rojo	700 - 630 nm
Naranja	630 - 600 nm
Amarillo	600 - 570 nm
Verde	570 - 520 nm
Cian	520 - 480 nm
Azul	480 - 430 nm
Violeta	430 - 400 nm

Figura 15. Color de acuerdo su longitud de onda.

(ALCIRO.ORG 2007-2016)

3.7.1. Métodos automáticos de análisis

Los avances en la ciencia y la tecnología han suscitado una creciente demanda de análisis de control planteando nuevos retos a la química analítica, tales como la necesidad de desarrollar nuevos métodos que presenten mayor selectividad y sensibilidad posible, así como un menor costo en el uso de reactivos y volumen de muestra, sencillos, rápidos y respetuosos con el medio ambiente, por lo anterior surgen los sistemas automáticos de análisis en flujo.

Tipos de sistemas automáticos

Los sistemas automáticos permiten realizar acciones previamente programadas por el operador para ser llevadas a cabo en unos momentos determinados del proceso sin intervención humana. Estos sistemas no toman decisiones por sí mismos y siguen siempre la misma secuencia de operación (Molina García 2012).

En función de cómo ocurre el proceso los métodos automáticos se clasifican en discontinuos y continuos, encontrándose en algunas ocasiones una combinación de ambos:

- *Discontinuos*: en la figura 16 se observa que la muestra se mantiene separada en una cubeta en el que tienen lugar las distintas etapas analíticas (adición de reactivos, agitación, calentamiento, dilución). Posteriormente se lleva a la unidad de detección donde se obtiene una señal analítica puntual para cada muestra, después de haber alcanzado el equilibrio químico (o estado estacionario). (Molina García 2012)

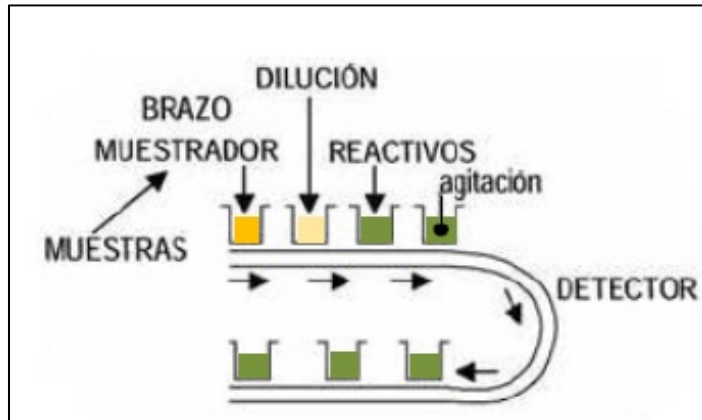


Figura 16. Esquema general de un sistema analítico automático discontinuo.

(Molina García 2012)

- *Continuos*: la medición analítica se realiza sin interrumpir el flujo de un líquido o gas. Las muestras se van introduciendo directamente, a intervalos regulares de tiempo, en un canal por el que fluye un portador que puede ser el propio reactivo, en caso de ser necesaria una reacción química, o que confluye con éste. El flujo pasa continuamente por la celda situada en la zona de detección de un detector apropiado, en donde se realizan las medidas analíticas, obteniéndose señales analíticas transitorias, como se observa en la figura 17(Molina García 2012).

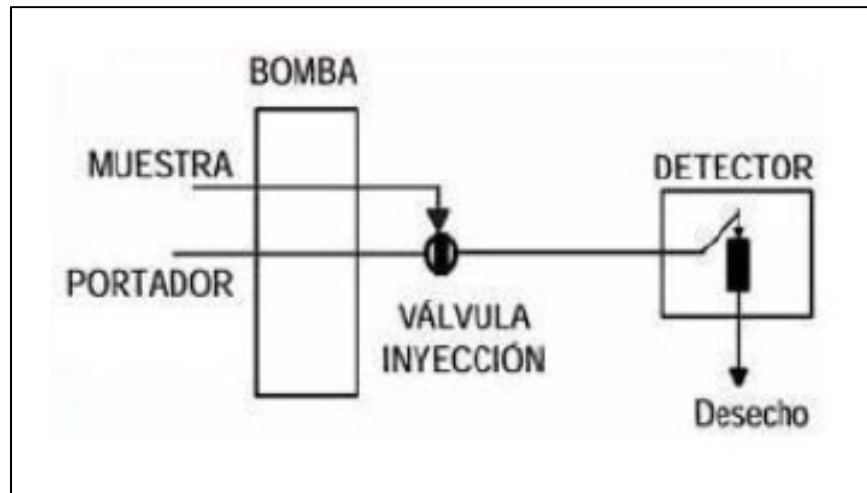


Figura 17. Esquema general de un sistema analítico automático continuo
(Molina García 2012).

Los sistemas automáticos continuos incluyen dos grupos fundamentales: sistemas continuos de flujo segmentado y de flujo no segmentado. En la tabla 3 se muestra una clasificación de los métodos automáticos continuos basada en el modo en que se elimine la mezcla entre las muestras sucesivas.

- **Sistemas continuos de flujo segmentado:** las muestras son aspiradas secuencialmente y entre ellas se insertan burbujas de aire que segmentan (separan físicamente) el flujo. Estas burbujas evitan la contaminación entre muestras sucesivas, impiden la dispersión del bolo de muestra en el portador y facilitan la mezcla entre la muestra y los reactivos, favoreciendo que se alcance el equilibrio físico y químico antes de la llegada al detector. Estos sistemas generalmente contienen una unidad de eliminación de burbujas antes del detector para impedir la posible interferencia de las mismas en la medida analítica.

Tabla 3. Métodos automáticos continuos.

(Molina García 2012)

Flujo	Introducción de muestras		Naturaleza del Flujo	Metodología
	Procedimiento	Tiempo		
Segmentado	Aspiración	Secuencial	Continuo	Análisis en flujo segmentado (SFA)
No segmentado	Inyección	Secuencial	Continuo	Análisis por Inyección en Flujo (FIA)
	Aspiración	Secuencial	Discontinuo	Métodos cinéticos a flujo detenido
		Continua	Continuo	Análisis en flujo completamente continuo (CCFA)
		Secuencial	Discontinuo	Análisis en flujo con dispersión controlada (C DFA)

- **Sistemas continuos de flujo no segmentado:** se caracterizan por la ausencia de burbujas en todas las líneas y una mayor simplicidad técnica. La diferencia fundamental con los sistemas continuos de flujo segmentado es que no se alcanza el equilibrio físico (homogeneización del flujo) ni químico (desarrollo completo de la reacción química). Debido a este hecho, se hace necesario que las medidas se lleven a cabo en condiciones altamente reproducibles y a un tiempo fijo, ya que pequeñas variaciones pueden afectar significativamente a la señal analítica. La forma en la que se evita la contaminación entre muestras difiere de una a otra metodología. Así en el caso del FIA, las muestras son introducidas secuencialmente mediante inyección o inserción de un volumen, previamente establecido, en una corriente continua de flujo de reactivo o portador (Molina García 2012).

3.7.2. Análisis por inyección en flujo (FIA)

El FIA es una modalidad de los sistemas en flujo continuo, en la que el flujo no está segmentado por burbujas de aire. Este sistema fue descrito por primera vez a mediados de la década de los setenta por Ruzicka y Hansen (Ruzicka y Hansen, *Analytica Chimica* 1975). Esta metodología presenta gran versatilidad, ya que las posibilidades y aplicaciones analíticas son muy numerosas, con un presupuesto

reducido y gran sencillez en el manejo, proporcionando resultados de una manera rápida y con gran exactitud y precisión. Además, este tipo de metodología presenta suficiente robustez para soportar el tratamiento habitual en un laboratorio analítico de control. También es posible el empleo de cualquier detector usual, con el único requisito de que se pueda introducir la muestra en flujo. El término FIA se mantiene por razones históricas, debido a que Ruzicka y Hansen (Ruzicka y Hansen 1982) empleaban una jeringa para introducir la muestra en el flujo, aunque, actualmente se realiza por inserción con válvulas rotatorias o mediante el uso de un inyector proporcional.

Características esenciales de la metodología FIA son:

- Flujo no segmentado, por lo que no existen burbujas de aire en ninguna de las líneas del sistema.
- Inserción o inyección directa de un volumen bien definido de muestra en el flujo, en lugar de su aspiración.
- Transporte del bolo de muestra inyectado/insertado a través del sistema. Pueden existir también un proceso químico y/o físico-químico adicional al transporte (reacción química, diálisis, extracción líquido-líquido, etc.).
- Dispersión o dilución parcial del analito durante el transporte, que puede ser controlada a través de las características geométricas e hidrodinámicas del sistema.
- Señal transitoria, proporcionada por un sistema de detección continua, que es convenientemente registrada (FIAGrama).
- No se alcanza el equilibrio físico (supondría la homogeneización de una porción del flujo) ni el equilibrio químico (la reacción se completa cuando se registra la señal, por lo que puede enmarcarse dentro de los métodos cinéticos de análisis, en su modalidad de medida a tiempo fijo).
- Necesidad de reproducibilidad del tiempo de operación, ya que las medidas se realizan en condiciones de no equilibrio, y por tanto pequeñas variaciones en el tiempo en el que se llevan a cabo las operaciones pueden suponer grandes variaciones en los resultados.

En los últimos años, los clásicos métodos FIA han sido mejorados debido al desarrollo de técnicas de análisis en flujo más avanzadas y a nuevos sistemas de detección. Estos avances en la instrumentación, al mismo tiempo, inducen al mejoramiento de las características de las metodologías desarrolladas, como: mayor capacidad de análisis por hora, límites de detección más bajos, intervalos dinámicos lineales más amplios, desviaciones estándar relativas más bajas, entre otras (Maya, Estela y Cerda 2010).

EIFIA se define como un método automático continuo donde el flujo no está segmentado y la muestra es inyectada por lo que no se alcanza ni el equilibrio físico ni químico al momento de la detección (Cañizares Macías 2002). La muestra inyectada forma una zona, la cual es transportada hacia un detector. La mezcla del reactivo en la corriente se hace principalmente por procesos controlados por difusión, efectuándose una reacción química. El detector registra continuamente la absorbancia, el potencial de electrodo u otro parámetro físico que varíe como resultado del paso del material de la muestra por la celda de flujo (Gary D. 2009). El análisis en flujo permite realizar mediciones rápidas, precisas y de bajo costo, al emplear pequeñas cantidades de muestra con bajo consumo de reactivos, lo cual es un objetivo importante en términos ambientales. Además, se minimiza el error del analista, permite realizar múltiples análisis, puede ser miniaturizado y es fácilmente automatizable (Gary 2003).

Una característica clave del análisis por inyección en flujo es cómo se reproducen todas las condiciones, la dispersión está controlada y es reproducible. Es decir, todas las muestras se procesan secuencialmente de la misma manera a su paso por el canal analítico (Gary D. 2009).

Los elementos básicos del FIA se pueden apreciar en la figura 18, los cuales son (Hansen y Miró 2007):

- Inyección o inserción de un volumen de disolución de muestra, bien definido, dentro de una corriente de un fluido acarreador en flujo (ya sea inerte o reactivo); los reactivos adicionales deben ser añadidos subsecuentemente.

- Tiempo de manipulación preciso y reproducible de la zona de muestra inyectada cuando es introducida al sistema, desde el punto de inyección hasta el de detección.
- La generación de un gradiente de concentración de la muestra inyectada, obteniendo una señal altamente reproducible de la señal registrada.

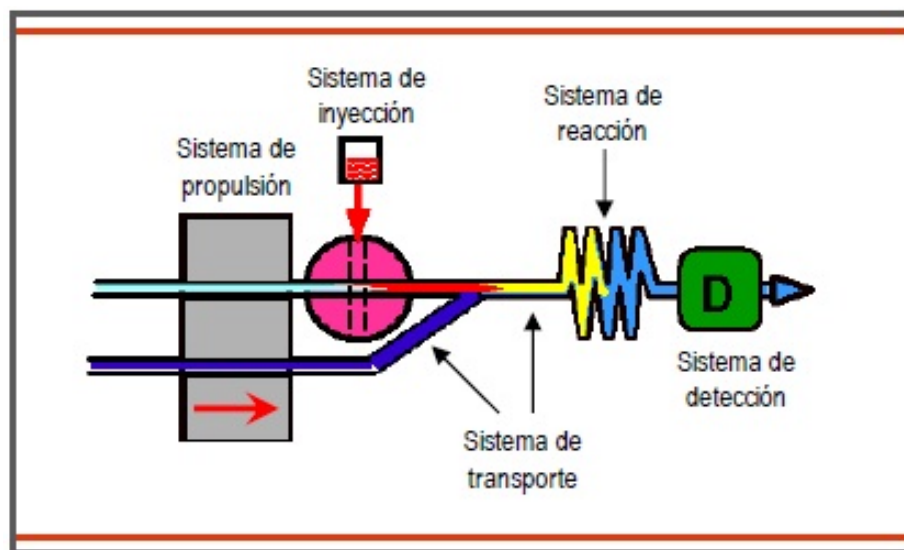


Figura 18. Elementos básicos de un sistema FIA
(Molina García 2012).

Para el sistema de propulsión generalmente se usa una bomba peristáltica. El sistema de transporte consta de tubos donde la longitud y el ancho determinan el tiempo de reacción. Si se requiere tiempos largos por problemas cinéticos, se intercala un tubo de gran longitud, generalmente embobinado en forma de bucle, para aumentar el tiempo de residencia. El inyector puede ser una válvula inyectora giratoria, como las que se usan en HPLC. Una derivación permite el paso del fluido acarreador cuando la válvula de inyección está en la posición de carga. El volumen de la muestra inyectada puede ser de 1 a 200 μL que, a su vez, no requiere más de 0.5 mL de reactivo por ciclo de muestreo. La señal obtenida, evaluada con un dispositivo de detección adecuado (absorción-emisión atómica, ultravioleta visible, quimioluminiscencia, etc.) siempre es el resultado de dos procesos cinéticos simultáneos. EL régimen es laminar, lo que reduce el peligro de la mezcla de una muestra con otra. La bomba, la

válvula y el detector pueden estar controlados por computadora en operación automatizada (Gary D. 2009).

La señal obtenida es el proceso físico de dispersión de zona y el proceso químico superpuesto que resulta en una reacción entre el analito y las especies reactivas (Hansen y Miró 2007). Debido a la dispersión, la respuesta de detector es la de un pico asimétrico que sigue una distribución de tipo χ^2 . La altura y área de los picos son proporcionales a las concentraciones de la especie detectada, como se puede ver en la figura 19, generalmente se utiliza el área para obtener las curvas de calibración necesarias para las determinaciones.

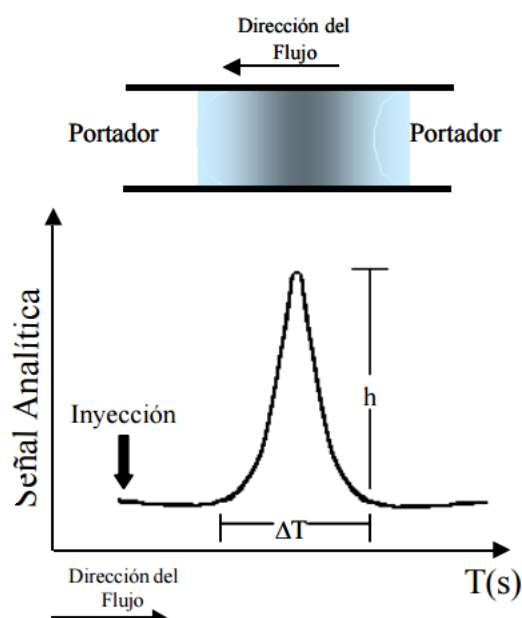


Figura 19. Señal obtenida de la configuración FIA.

En la parte superior se muestra la dispersión que sufre el bolo de muestra en el tubo abierto al pasar a lo largo de la configuración: h , altura, ΔT , ancho de pico.

(Cañizares Macías 2002)

De forma contraria a lo que se busca con otras técnicas, en el FIA sólo se pretende que el porcentaje de la reacción sea siempre constante y reproducible (no se requiere alcanzar el equilibrio químico). Esto se consigue gracias a la buena reproducibilidad del comportamiento hidrodinámico del sistema.

3.8. Investigaciones relacionadas con cobre y sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA).

El impacto que esta técnica a provocado en muchos investigadores resultó en el desarrollo de nuevas metodologías por FIA, especialmente en el análisis de aguas. Para 1979 se contaba ya con 80 publicaciones y hoy, a 25 años de los inicios del FIA, el número de publicaciones estimado es de 10,000. (Cañizares Macías 2002). En la tabla 4 se muestran publicaciones relacionadas con esta tesis que van del año 2001 al 2013.

Tabla 4. Publicaciones relacionadas con cobre y sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA)

Año de publicación	Analitos	Pre-tratamiento/ Preconcentración	Principio	Detección	Muestras	LOD (mg/L)	DER (%)	Intervalo lineal (mg/L)	Muestras por hora	Referencia
2001	Cobre	Micro-columna de eliminación	Descomposición del carbono orgánico disuelto	QL	Agua de mar	0.08	1 (n=20)	1.8-7.2	-----	(Achterberg, Charlotte y Sandford 2001)
2001	Cobre	Cu (II) usando DDTC como reactivo colorimétrico	Reacción con dietilditiocarbamato de sodio (DDTC)	460 nm	Aguas residuales de la refinería de petróleo	0.2 $\mu\text{g mL}^{-1}$	2.1	0.15-0.40 $\mu\text{g mL}^{-1}$	63	(Cassella 2001)
2001	Cobre	PAR concentración	Reacción del cobre con PAR	FAAS	Agua de mar	0.05 $\mu\text{g mL}^{-1}$	<5% n=11	0.12 - 1.55 $\mu\text{g L}^{-1}$	-----	(Yebra, Carro y Moreno-Cid 2001)
2003	Cobre	Extracción de los pares iónicos	Formación de un par iónico entre tetra - butilamonio y la tetra - thiocyanatocuprate (II)	485 nm	Aguas residuales	0.4	2.3	0.5-25	30	(Curto, y otros 2003)

DETERMINACIÓN DE COBRE POR ANÁLISIS DE INYECCIÓN EN FLUJO EN PROCESOS DE GALVANOPLASTIA

Año de publicación	Analitos	Pre-tratamiento/ Preconcentración	Principio	Detección	Muestras	LOD (mg/L)	DER (%)	Intervalo lineal (mg/L)	Muestras por hora	Referencia
2006	Cadmio y Cobre	Pre-concentración micro columna acopla FAAS	No disponible	FAAS	Agua en muestras ambientales y biológicas	0.11	2.4	0.11-0.30	45	(Hua-Ding y De-Man 2006)
2009	Cobre	En línea	Salen-OMe ligando 2,2'-[etano- 1,2-diilbis (nitrilo (E) methylylidene)] bis (6-alil-4-metoxifenol) y estireno- divinilbenceno	FAAS	Perlas de estireno- divinilbenceno	1.07	2.8	0.1-0.4	-----	(Stanislaw, Bartosz Trzewik y Malgorzata 2009)
2010	Cobre	No	Oxidación de 3', 3'', 5', 5'- tetra- metilbencidina por el hidroperóxido de cumeno	650 nm	Agua	0.013 ng mL ⁻¹	1.0-2.0	0.5 a 3.0 ng mL ⁻¹	30	(Sekine y Shitanda 2010)
2011	Hierro y Cobre	No	No disponible	FAAS	Alimentos	0.033 ng mL ⁻¹	1.9	1.0 a 35 ng mL ⁻¹	-----	(Durukan, Çiğdem Arpa Şahin y Nuray Şatiroğlu 2011)
2013	Cobre	No	Reducción de hidroxilamina con formación de un complejo	484 nm	Agua	0.7	0.1 n=10	1.0 a 40	40	(S. Peixoto y V. To'th 2013)

4. MÉTODO DE REFERENCIA

4.1. Biquinolinas

Se seleccionó como método de referencia para la cuantificación de cobre el método de la reacción de la 4,4-Disustituido.2,2'-Biquinolina (Case y Lesser 1966) la cual tiene un amplio campo de aplicación para agua, aguas residuales y agua de mar; otro método que utiliza el mismo tipo de reacción es aceptado por la USEPA (United States Environmental Protection Agency, por sus siglas en inglés) y lo usa la compañía HACH con el número 8506 (HACH 2002).

Es bien sabido que 2,2'-Biquinolina y algunos de sus derivados dan colores púrpura intenso con ion cuproso. Se ha demostrado por Smith y Wilkens 1954 que los sustituyentes en las posiciones 2 y 2', 4 y 4'tienen un profundo efecto sobre la magnitud de los coeficientes de extinción molar de los complejos cuprosos de compuestos similares que no tienen dichas posiciones, como se puede ver en la tabla 5.(Case y Lesser 1966).

Tabla 5. Coeficiente molar de variación para complejos de Cu (I).

(Case y Lesser 1966)

Compuesto	($\lambda_{\max}$)	Concentración	Absortividad	Coeficiente extinción molar
2,2-Biquinoline	550	9.96×10^{-5}	0.630	6313
		4.98×10^{-5}	0.316	
		2.49×10^{-5}	0.159	
4,4-Dimethoxy-2,2-Biquinoline	538	9.96×10^{-5}	0.710	7060
		4.98×10^{-5}	0.354	
		2.49×10^{-5}	0.175	
4,4-Diethoxy-2,2-Biquinoline	540	9.96×10^{-5}	0.710	7120
		4.98×10^{-5}	0.357	
		2.49×10^{-5}	0.178	
4,4-Dipiperidin-2,2-Biquinoline	554	9.98×10^{-5}	0.543	11,053
		2.49×10^{-5}	0.275	
		1.25×10^{-5}	0.142	

4.2. Ácido Bicinconínico

Entre los métodos sugeridos para la cuantificación el ion cobre en agua se encuentran el del ácido bicinconínico no reacciona fácilmente con Cu^{+2} , por lo tanto la determinación comienza reduciendo a Cu^{+1} , utilizando un agente reductor como el ascorbato de sodio en un medio regulado a un pH = 6.7, en la tabla 6 se muestran los compuestos utilizados en la determinación de cobre.

Tabla 6. Compuestos utilizados en la determinación de cobre.

Nombre del compuesto	Fórmula	Peso molecular	Molaridad
Fosfato monobásico de potasio	KH_2PO_4	136.1	0.0376
Fosfato dibásico de sodio	Na_2PO_4	142.0	0.0361
2,2-Bicinchoninato Dipotásico	$\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4\text{K}_2$	420.5	3.04×10^{-4}
Ascorbato de sodio	$\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}$	198.1	0.0123

Así el ácido bicinconínico reacciona con Cu^{+1} para producir un complejo de color púrpura el cual se mide espectrofotométricamente en la región del visible a 560 nm (ver figura 20).

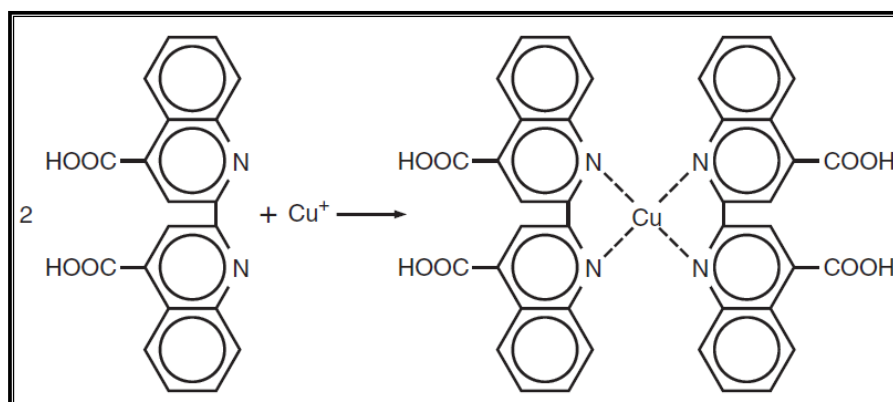


Figura 20. Reacción de Cu^{+1} y ácido bicinconínico.

Water Analysis Handbook, 2012.

(HACH 2002)

5. OBJETIVOS

5.1. Objetivo General

Establecer una metodología para la cuantificación de cobre utilizando un sistema de análisis por inyección en flujo acoplado a un detector de UV-Visible, mediante la reacción entre el ácido bicineónico Cu^{+1} para la formación de un complejo estable de color púrpura y finalmente validar la metodología de cuantificación.

5.2. Objetivos Específicos

- ✓ Seleccionar el método de análisis para cobre mediante una investigación bibliográfica con la finalidad de establecer la estrategia de cuantificación para aplicarlo en el análisis por inyección en flujo.
- ✓ Utilizar una estrategia de diseño experimental Draper-Lin Small y Diseño Central Compuesto: $2^3 + \text{Star}$ (DCC), con la finalidad de establecer los valores óptimos de los parámetros hidrodinámicos y químicos de la metodología, y las interacciones entre las variables.
- ✓ Determinar los valores óptimos de los parámetros físicos y químicos de la reacción, mediante una estrategia de diseño de experimentos, para establecer el rango de detección lineal, interacciones y validación del método.
- ✓ Determinar la precisión como repetibilidad.
- ✓ Determinar el rango lineal de cuantificación de cobre por FIA y el límite de detección.
- ✓ Determinar los iones interferentes en el método de cuantificación de cobre por FIA

6. MATERIALES, EQUIPO Y DISOLUCIONES

6.1. Reactivos

Todos los reactivos fueron de grado analítico:

- Cobre metálico granular (Sigma-Aldrich).
- Ácido nítrico ACS 50-70% Mallinckrodt.
- Ver tabla 6.

6.2. Equipo

- Espectrofotómetro DR5000 HACH (figura 21).
 - ✓ Lámpara de tungsteno (visible) y lámpara de deuterio (UV).
 - ✓ Rango de longitud de onda: 190-1100nm.
 - ✓ Velocidad de escaneado: 900nm/min en intervalos de 1nm.
 - ✓ Ancho de banda espectral: 2nm.
 - ✓ DR 5000 UV-Vis Spectrophotometer Sipper Module Marca HACH.



Figura 21. Sistema de detección: proporciona información cualitativa y cuantitativa sobre la muestra.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

- Bomba peristáltica Watson Marlow 400 sci, 403u/VM4, 50RPM, 110V/1/50/60HZ. US lead, 4 canales. (figura 22)



Figura 22. Sistema de propulsión: flujo constante, ausente de impulsos y perfectamente reproducibles.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

- Válvula de inyección VICI. Vaco Instruments Co. Inc., 2 posiciones, módulo de control, 11P-0546I, 24 VCD, 6 puertos. (figura 23)

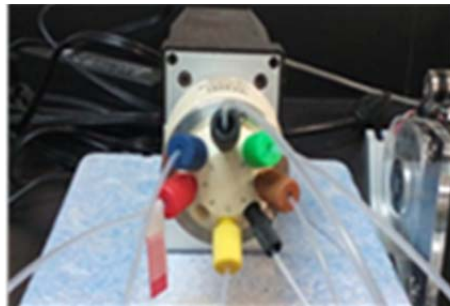


Figura 23. Sistema de inyección: Volumen de muestra muy preciso y reproducible.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

- Computadora con paquete estadístico Statgraphics Centurion XVI.I
- Balanza analítica PB 303-5 Mettler Toledo
- BRANSON 2510 ULTRASONIC Cleaner

6.3. Material para el sistema de análisis por inyección en flujo (FIA).

- Tubos de teflón PFA HP plus OD 0.010" x 1/16" para construir el sistema de transporte.
- Reactores de longitud: 50, 60, 125, 200, 350 y 500 cm. (figura 24)



Figura 24. Sistema de reacción: permite el proceso de reacciones simultáneamente.
(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

- Mangueras de tygon 0.76 I.D
- LOOP: 50, 125, 200, 350 y 500 μ L.
- Celda de cuarzo para el sistema de inyección en flujo de 160 μ L.

6.4. Material de laboratorio

- Vasos de precipitados
- Pipetas volumétricas
- Matraces volumétricos
- Probetas
- Pizeta
- Espátulas de acero inoxidable
- Agitador magnético
- Micropipetas eppendorf de volumen variable 100-1000 μ L

6.5.Preparación de disoluciones de cobre

Se prepararon las siguientes disoluciones para llevar a cabo la metodología:

- **Disolución Madre**

21 mg de cobre metálico F.W. 63.54, se adicionaron 10 mL de agua des-ionizada, más 5 mL HNO₃ concentrado y finalmente se aforo a 100 mL. (210 mg/L de Cu)

- **Disolución Estándar**

Se tomaron 5 mL de la solución madre y después se aforó a 100mL.
(10.5 mg/Lde Cu)

- **Curva de Calibración**

Se realiza realizando diluciones de concentraciones entre 0.2 y 8.4 mg/L de cobre, preparados a partir de la disolución estándar.

7. METODOLOGÍA

7.1. Muestras de procesos de galvanoplastia

Se realizó una investigación para obtener muestras que contienen cobre. A partir de procesos de galvanoplastia que se realizan en 2 industrias galvanizadoras de la localidad, se obtuvieron 2 muestras industriales con diferente concentraciones de cobre que van de 150 hasta 50,000 ppm para la aplicación de la metodología propuesta en este trabajo.

7.2. Configuración del sistema FIA

Se realizaron diferentes configuraciones con el fin de obtener la mejor señal analítica para la reacción entre el cobre y el ácido bicineconínico. Las condiciones de trabajo para la primera configuración se muestran en la figura 25:

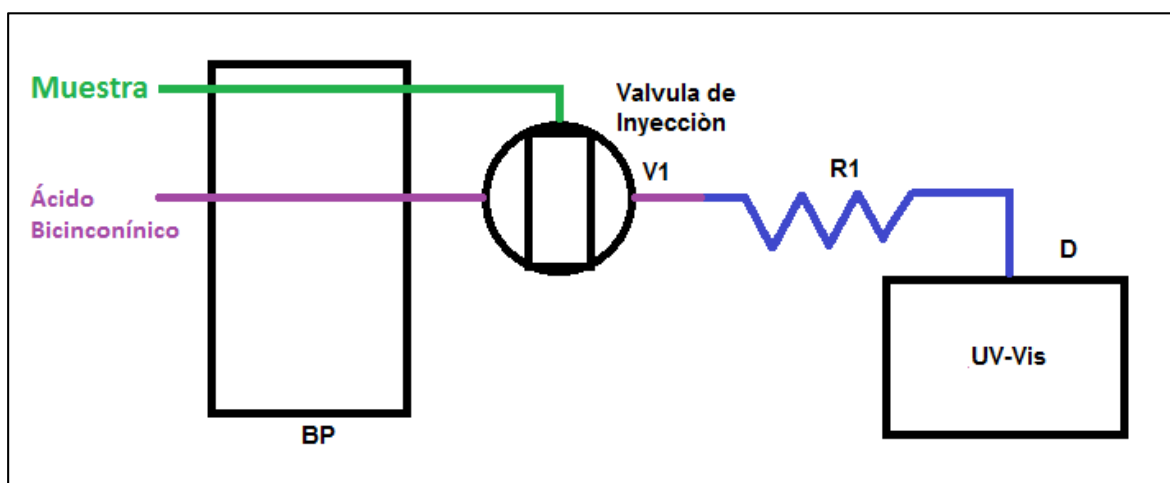


Figura 25.Primera configuración para el sistema FIA.

BP: Bomba peristáltica de 10 RPM, V1: Volumen de inyección de 100 μ L (0.5 mL/min)

R1: Reactor 1 de 100cm, D: detector de UV-Vis a 560 nm.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

Los resultados obtenidos con la configuración anterior no dieron las señales analíticas esperadas, y se diseñó una segunda configuración en la cual se adiciona un canal para colocar al ascorbato de sodio y se usa portador agua ver figura 26:

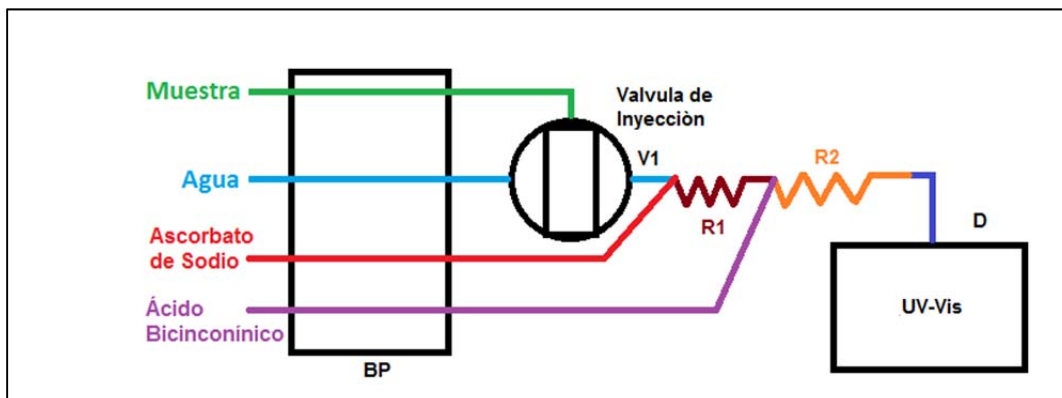


Figura 26. Segundo configuración para el sistema FIA.

BP: Bomba peristáltica de 10 RPM, V1: Volumen de inyección de 100 μL (0.5 mL/min)

R1: Reactor 1 de 100cm, R2: Reactor 2 de 100cm D: detector de UV-Vis a 560 nm.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

La última configuración que dio mejor señal analítica entre la formación del complejo púrpura entre el cobre y el ácido bicinconínico en presencia de ascorbato de sodio a pH 6.7 fue la que se muestra en la figura 27:

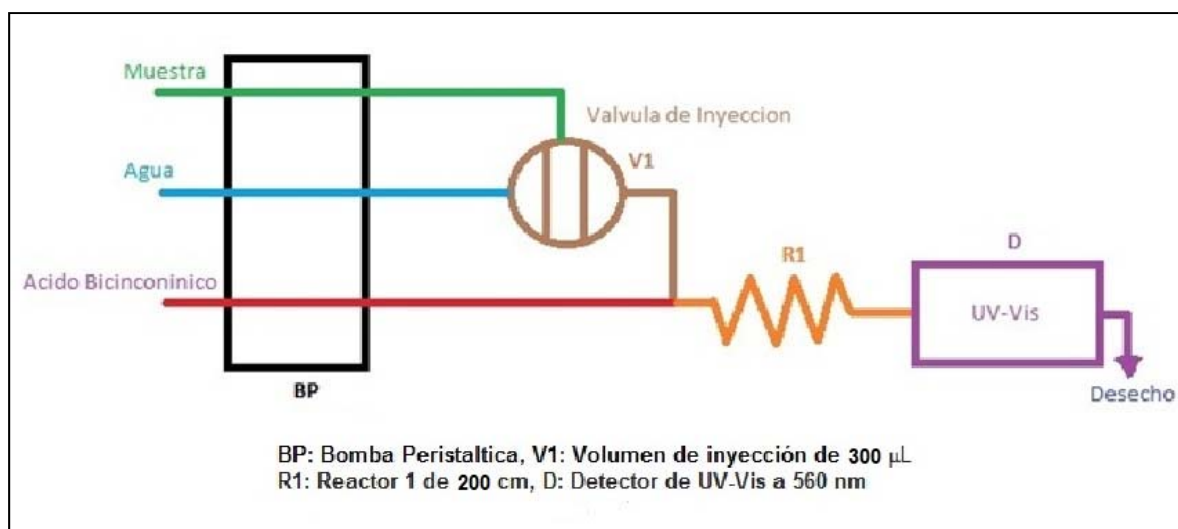


Figura 27. Configuración FIA para la determinación de cobre.

(Laboratorio de Análisis de Agua FCQI UABC 2016)

7.3. Diseño de experimentos

Para la optimización del método de flujo continuo se realizaron los experimentos necesarios para aplicar el diseño de experimentos que lleva el nombre de Draper-Lin Small, son pequeños diseños centrales compuestos DCC no balanceados y con una mínima cantidad de puntos, los cuales no son rotables y son extremadamente sensibles a los puntos extremos. La selección del valor de α para asegurar el bloqueo ortogonal para 3, 4 y 6 factores se calcula de la manera usual. Para 5, 7, 8, 9 y 10 factores no existe un valor de α que asegure la ortogonalidad (DOCUMENTS.MX 2015).

7.3.1. Draper-Lin Small

Se seleccionó un diseño de experimentos con nombre Draper-Lin Small porque permite la optimización de las variables con un menor número de experimentos. El diseño de análisis por inyección en flujo consiste en que la muestra se mezcla primero con el portador (agua des-ionizada) a través de una válvula de inyección, las disoluciones son transportadas mediante una bomba peristáltica para mezclarse con el ácido binciconinico por medio de mangueras de taygon y tuberías de teflón hacia el reactor en el cual finalmente se forma un complejo de color purpura que pasa a un detector de UV-Vis a través de una celda de flujo para ser detectado a 560 nm.

En el diseño se colocaron las siguientes variables con sus los siguientes rangos de trabajo: longitud del reactor (50-200 cm), volumen de inyección (50-200 μL), concentración de ácido bicinconinico (1.52×10^{-4} a 4.57×10^{-4}) y la velocidad de la bomba (15-25 rpm). Este diseño mostro que se requieren 18 experimentos para las variables seleccionadas los cuales incluyen tres puntos centrales, se muestran en la tabla 7.

Tabla 7. Diseño Draper-Lin Small con cuatro variables.

Número	Reactor	Inyección	Ácido Bicinconínico*	Velocidad
Experimento	cm	uL	50 mL	rpm
1	125	125	2	20
2	200	200	3	15
3	200	200	1	15
4	200	50	3	25
5	50	200	1	25
6	200	50	1	25
7	50	50	3	15
8	50	200	3	25
9	50	50	1	15
10	50	125	2	20
11	200	125	2	20
12	125	50	2	20
13	125	200	2	20
14	125	125	1	20
15	125	125	3	20
16	125	125	2	15
17	125	125	2	25
18	125	125	2	20

Nota: (1 = 1.52×10^{-4}), (2 = 3.04×10^{-4}), (3 = 4.57×10^{-4})

7.3.2. Diseño de experimentos con nombre DDC 2^3 + Estrella

Los diseños centrales compuestos (DDC por sus siglas en inglés) son pequeños diseños no balanceados y con una mínima cantidad de puntos. No son rotables y son extremadamente sensibles a los puntos extremos. La selección del valor de α para asegurar el bloqueo ortogonal para 3, 4 y 6 factores se calcula de la manera usual. Para 5, 7, 8, 9 y 10 factores no existe un valor de α que asegure la ortogonalidad. Se considerará solamente una propiedad deseable en estos diseños consistente en que la varianza de los valores estimados sea constante en puntos equidistantes del centro del diseño. Esta propiedad llamada rotabilidad se logra estableciendo $\alpha = (2^k)^{1/4}$. Así, el valor de α para un diseño con dos factores es $\alpha = 1,414$ y para tres factores $\alpha = 1,682$. La fórmula cambiará si se realizan réplicas del diseño o si se utiliza un diseño factorial fraccionario (Jiménez Careaga 2015).

Los diseños centrales compuestos utilizan un conjunto grande de factores cuantitativos con menos puntos que un diseño factorial multinivel y sin una gran pérdida de eficiencia. Están constituidos por dos clases de diseños: un factorial y una estrella. Por ejemplo en un estudio de tres factores los ocho puntos del diseño central compuesto lo constituyen un factorial 2^3 . La porción estrella del diseño consiste de puntos adicionales ubicados a igual distancia del centro del cubo con un radio que atraviesa los puntos centrales de cada cara del cubo, denominándose a la distancia del centro del cubo a cada uno de esos puntos distancia axial de la estrella (DOCUMENTS.MX 2015). Como se observa en la figura 31 los diseños centrales:



Figura 28. Diseños centrales compuestos para $k=2$ y $k=3$
(DOCUMENTS 2015)

Se seleccionó el diseño de experimentos con nombre DCC 2^3 + Estrella porque permite la optimización de las variables con un menor número de experimentos. Una vez realizado el experimento Drapper-Lin Small se fijó la velocidad de la bomba y este segundo diseño se utiliza para optimizar las variables: longitud del reactor (50-200 cm), volumen de inyección (50-200 μL), concentración de ácido bicineónico (1.52×10^{-4} a 4.57×10^{-4}) el cual incluye 17 experimentos con 3 puntos centrales. (ver tabla 8)

Tabla 8. Diseño de experimentos DDC 2³ + Estrella con tres variables

Numero	Reactor	Inyección	Ácido Bicinónico
Experimento	cm	uL	50 mL
1	350	350	2
2	200	200	1
3	500	200	1
4	200	500	1
5	500	500	1
6	200	200	3
7	500	200	3
8	200	500	3
9	350	350	2
10	500	500	3
11	200	350	2
12	500	350	2
13	350	200	2
14	350	500	2
15	350	350	1
16	350	350	3
17	350	350	2

Nota: (1 = 1.52×10^{-4}), (2 = 3.04×10^{-4}), (3 = 4.57×10^{-4})

8. CÁLCULOS Y RESULTADOS

8.1. Resultados del diseño de experimentos Draper-Lin Small

En la tabla 7 se muestra los resultados obtenidos al aplicar el diseño de experimentos Draper-Lin Small para las 4 variables: longitud del reactor (50-200 cm), volumen de inyección (50-200 μL), concentración de ácido bicinconínico (1.52×10^{-4} a 4.57×10^{-4}) y la velocidad de la bomba (15-25 rpm).

Tabla 9. Experimentos realizados utilizando un diseño Draper-Lin Small con cuatro variables y su respuesta.

Número	Reactor	Inyección	Ácido Bicinconínico*	Velocidad	Absorbancia
Experimento	cm	μL	50 mL	rpm	nm
1	125	125	2	20	0.058
2	200	200	3	15	0.086
3	200	200	1	15	0.084
4	200	50	3	25	0.040
5	50	200	1	25	0.092
6	200	50	1	25	0.036
7	50	50	3	15	0.042
8	50	200	3	25	0.093
9	50	50	1	15	0.040
10	50	125	2	20	0.050
11	200	125	2	20	0.064
12	125	50	2	20	0.030
13	125	200	2	20	0.084
14	125	125	1	20	0.054
15	125	125	3	20	0.061
16	125	125	2	15	0.054
17	125	125	2	25	0.056
18	125	125	2	20	0.061

* Nota: (1 = 1.52×10^{-4}), (2 = 3.04×10^{-4}), (3 = 4.57×10^{-4})

En la figura 28 se observa el comportamiento de las 4 variables (longitud del reactor, volumen de inyección, concentración del ácido bicinconínico y la velocidad de la bomba) como resultado de los experimentos realizados, mostrando cuales son las variables críticas y las variables que no influyen en el diseño. El volumen de inyección influye en mayor medida que la longitud del reactor y la concentración del ácido bicinconínico, mientras que la influencia de la velocidad de la bomba en el rango establecido es despreciable.

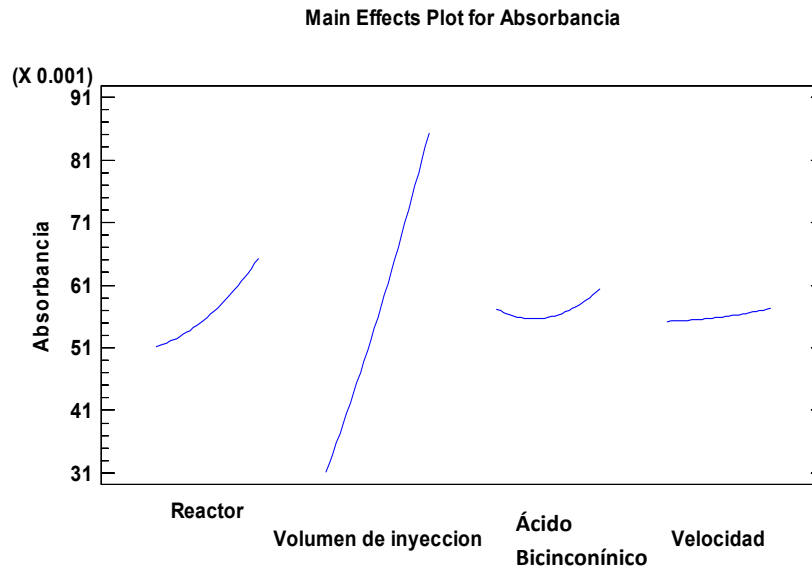


Figura 29. Gráfico de los efectos principales del diseño Drapper-Lin Small.

En el diagrama de Pareto se muestra las variables que ejercen una influencia positiva en la señal analítica y el volumen de inyección es un factor muy influyente para incrementar la señal analítica.(ver figura 29)

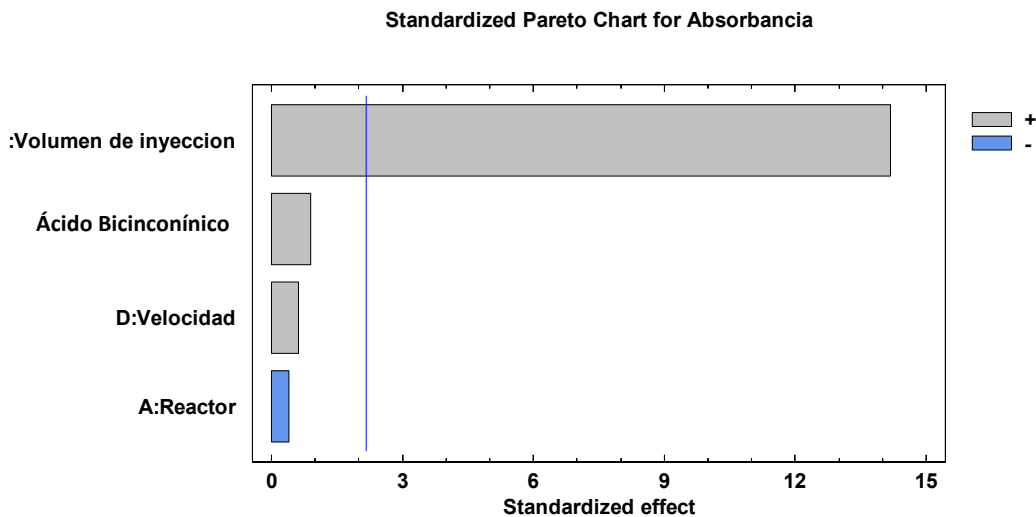


Figura 30. Diagrama de Pareto del diseño Drapper-Lin Small.

Otra manera de observar los efectos de las 2 variables con mayor influencia en el sistema es utilizando un gráfico de superficie de respuesta. En la figura 30 se muestra el efecto en la absorbancia en relación al volumen de inyección y la longitud de reactor, donde se reafirma que el volumen de inyección es la variable que presenta mayor efecto influyente en la señal analítica.

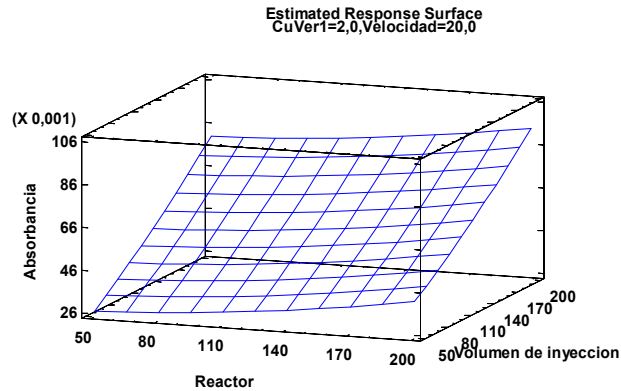


Figura 31. Gráfico de superficie de respuesta del Draper-Lin Small.

En la tabla 8 se muestra el resultado del análisis de varianza en el cual el factor influyente es el volumen de inyección porque su valor de *p* es menor a 0.05 indicando que tiene significancia estadística.

Tabla 10. Análisis de varianza para el diseño de Drapper-Lin Small

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Reactor	9.80E-05	1	9.80E-05	5.57	0.0994
B:Volumen de inyeccion	1.46E-03	1	1.46E-03	82.88	0.0028
C:Acido Bicinónico	2.56E-05	1	2.56E-05	1.46	0.3141
D:Velocidad	2.00E-06	1	2.00E-06	0.11	0.7582
Total error	5.28E-05	3	1.76E-05		
Total (corr.)	6.75E-03	17			

8.2. Resultados del diseño de experimentos DDC 2³ + Estrella

En la tabla 9 se muestra los resultados obtenidos al aplicar el diseño de experimentos DDC 2³ + Estrella para las 3 variables: longitud del reactor (50-200 cm), volumen de inyección (50-200 µL), concentración de ácido bicinconínico (1.52×10^{-4} a 4.57×10^{-4})

Tabla 11. DDC 2³ + Estrella con respuesta.

Numero	Reactor	Inyección	Ácido Bicinconínico	Absorbancia
Experimento	cm	uL	50 mL	nm
1	350	350	2	0.100
2	200	200	1	0.088
3	500	200	1	0.066
4	200	500	1	0.108
5	500	500	1	0.098
6	200	200	3	0.090
7	500	200	3	0.067
8	200	500	3	0.109
9	350	350	2	0.098
10	500	500	3	0.111
11	200	350	2	0.100
12	500	350	2	0.099
13	350	200	2	0.071
14	350	500	2	0.101
15	350	350	1	0.096
16	350	350	3	0.096
17	350	350	2	0.097

* Nota: (1 = 1.52×10^{-4}), (2 = 3.04×10^{-4}), (3 = 4.57×10^{-4})

En la figura 32 se muestran los efectos principales sobre la absorbancia en la formación del complejo púrpura de cobre y el ácido bicinconínico, el volumen de inyección es una variable influyente, mientras que en el ácido bicinconínico su influencia es mínima.

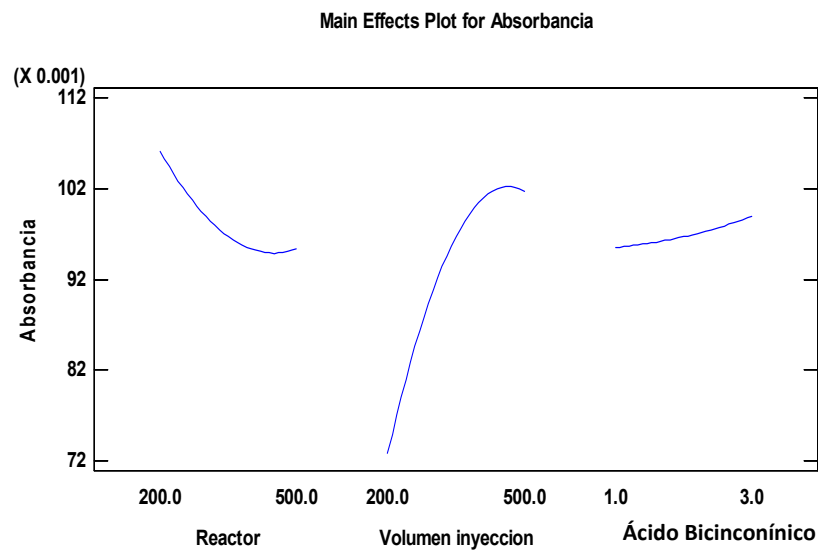


Figura 32. Gráfico de efectos principales sobre la absorbancia sobre el DDC 2^3 + Estrella.

En la figura 33 se puede ver el gráfico de superficie de respuesta donde se muestra el cambio de absorbancia de acuerdo al volumen de inyección y longitud del reactor.

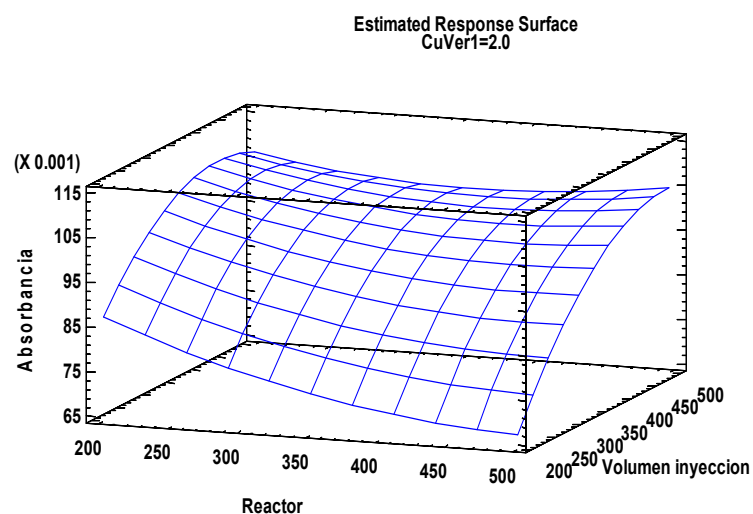


Figura 33. Gráfico de superficie de respuesta del DDC 2^3 + Estrella.

En la tabla 10 se muestra el resultado del análisis de varianza en el cual el factor influyente es el volumen de inyección porque su valor de *p* es menor a 0.05 indicando que tiene significancia estadística.

Tabla 12. Análisis de varianza para el DDC 2³ + Estrella.

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	P-Value
A:Reactor	2.92E-04	1	2.92E-04	0.0234
B:Volumen inyección	2.10E-03	1	2.10E-03	0.0000
C:Ácido Bicinonínico	2.89E-05	1	2.89E-05	0.4336
Total error	5.75E-04	13	4.43E-05	
Total (corr.)	3.00E-03	16		

La ecuación de regresión múltiple para cuando se aplica el diseño de experimentos el **DDC 2³ + Estrella** se muestra en la siguiente sección con su respectivo valor de regresión lineal es de 0.8081.

$$\text{Absorbancia} = 0,0691902 - 0,000036 * \text{Reactor} + 0,0000966667 * \text{Volumen inyeccion} + 0,0017 * \text{Acido bicinoninico}$$

En el diagrama de Pareto se muestra las variables que ejercen una influencia positiva y negativa en la señal analítica y el volumen de inyección es un factor muy influyente para incrementar la señal analítica.

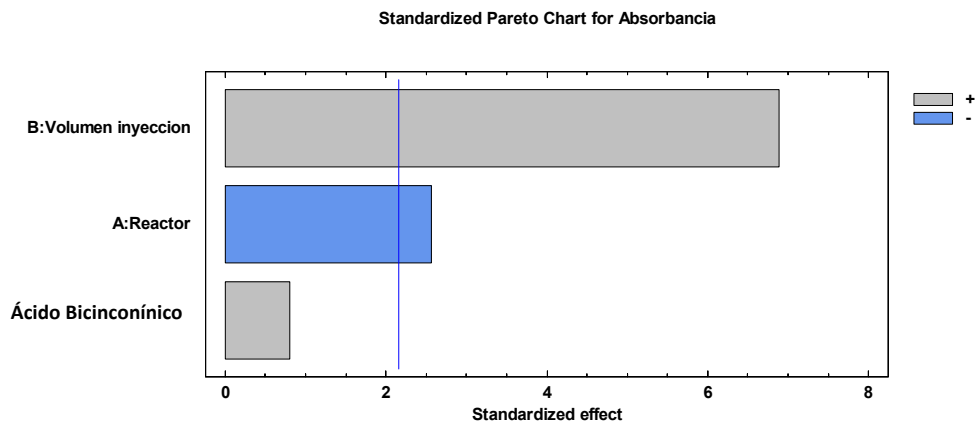


Figura 34. Diagrama de Pareto para el diseño DDC 2³ + Estrella.

Al finalizar los dos diseños de experimentos se obtienen los valores óptimos para las 4 variables: longitud del reactor (50-200 cm), volumen de inyección (50-200 μL), concentración de ácido bicinconínico (1.52×10^{-4} a 4.57×10^{-4}) y la velocidad de la bomba (15-25 rpm).

Tabla 13. Valores óptimos para las 4 variables. [Error! No se encuentra el origen de la referencia.](#)

VARIABLES	RANGOS ESTUDIADOS	VALOR OPTIMO
Velocidad de bomba (rpm)	15 a 25	25
Volumen de muestra (μL)	200 a 500	300
Longitud del reactor (cm)	200 a 500	200
Almohadillas de Ácido Bicinonínico	1 a 3	2

8.3. Curva de calibración

Para realizar la curva de calibración se utilizó la configuración mostrada en la figura 27, se prepararon estándares de cobre con un rango de 0.21 a 8.40 mg/L. En la figura 35 se muestra el FIagrama con las señales obtenidas.

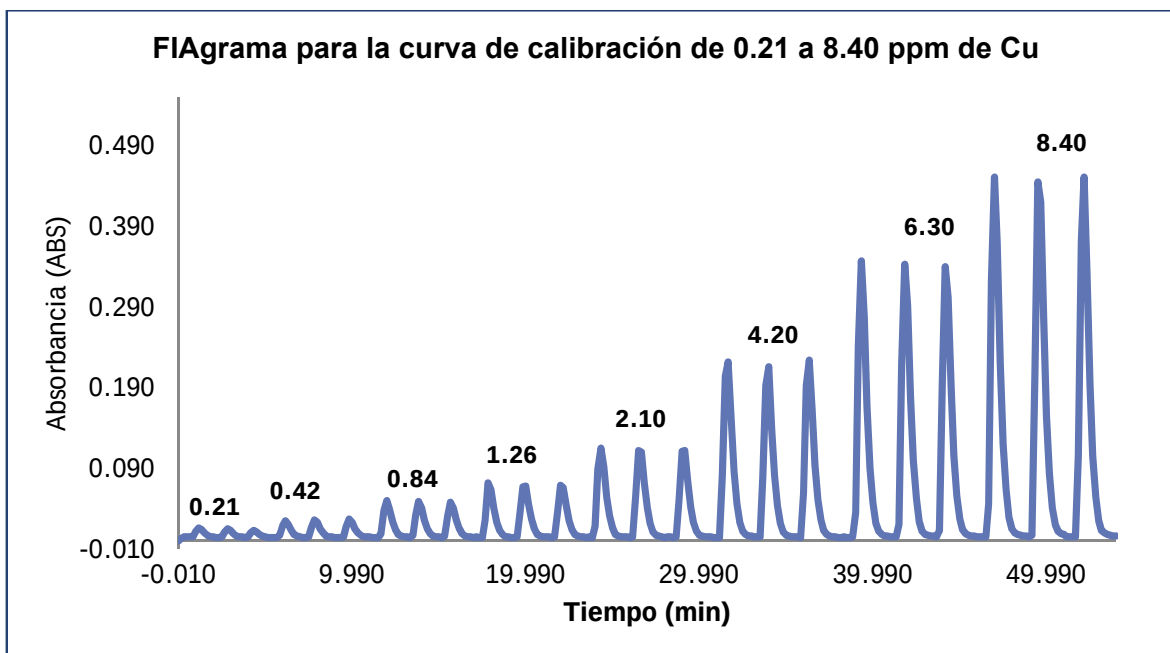


Figura 35. FIagrama de curva de calibración para cobre.

En el cual se inyectaron por triplicado soluciones de concentraciones de: 0.21, 0.42, 0.84, 1.26, 2.10, 4.20, 6.30 y 8.40.

La ecuación de regresión lineal para la determinación de cobre es:

$$A = 0.0534 * [\text{ppm Cu}^{+2}] - 0.0029$$

Los coeficientes de regresión y correlación lineal son 0.9996 y 0.9998 respectivamente los cuales se obtuvieron con las absorbancias mostradas en el FIAGrama de la figura 35 las que incluyen mediciones por triplicado de las disoluciones cuya concentración es: 0.21, 0.42, 0.84, 1.26, 2.10, 4.20, 6.30 y 8.40 mg/L de Cu^{+2}

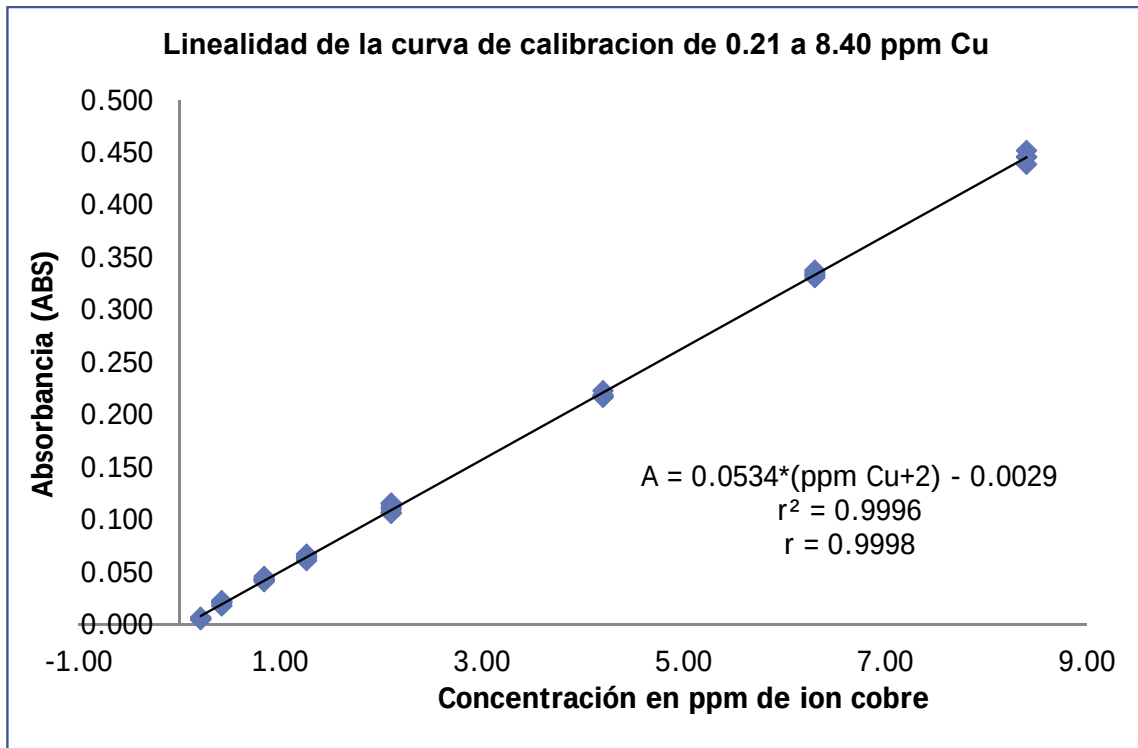


Figura 36. Curva de calibración para cobre.

8.4. Intervalo de confianza para la pendiente y la ordenada en el origen

Datos 44

$n = 44$

$n-2 = 42$

$T_{0.975, n-2} = 2.018$

Pendiente (b_1) = 0.0534

Intercepto (S_{b0}) = -0.0029

$s = 2.68$

$\mu = 98.03$

$\mu_y = 13.8735$

$\mu_{x^2} = 0.137$

Intervalo de confianza para las mediciones

$$IC(\mu) = \mu \pm t_{0.95, n-1} \left[\frac{s}{n^{1/2}} \right] \quad (+) IC(\mu) = 97.78 \quad (-) IC(\mu) = 98.27$$

Intervalo de confianza para la pendiente

$$(+) IC (\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-2} * t_{0.975, n-2} * S_{b1} = 0.0538 (+)$$

$$(-) IC (\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-2} * t_{0.975, n-2} * S_{b1} = 0.0531 (-)$$

$$S_{b1} = S_{y/x} \sqrt{\frac{1}{\sum x^2 - [(\sum x)^2/n]}} = 0.0001747$$

$$S_{b0} = S_{y/x} * \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\mu_{x^2}}{\sum x^2 - \frac{(\sum x)^2}{n}}} = 0.0007987$$

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum Y^2 - b_1 * \sum XY - b_0 * \sum Y}{n - 2}} = 0.0031$$

Intervalo de confianza para la ordenada en el origen

$$(+)IC(\beta_0) = b_0 \pm t_{0.975,n-2} * S_{b0} = - 0.0012712 (+)$$

$$(-)IC(\beta_0) = b_0 \pm t_{0.975,n-2} * S_{b0} = - 0.0044949 (-)$$

Coeficiente de variación de la regresión

$$CV_{y/x} = \frac{S_{y/x} * (100)}{\mu_y} = 2.25$$

8.5. Límites de detección y cuantificación

LC con base en la curva de calibración basado en la desviación estándar de regresión ($S_{y/x}$)

$$LC = (10 * S_{y/x})/b_1 = 0.5754$$

LC en base a la curva de calibración y la desviación estándar de la ordenada en el origen

$$LC = (10 * S_{b0})/b_1 = 0.1496$$

8.6. Precisión del método como repetibilidad

Se determinó exactitud como reproducibilidad a partir de la solución estándar de cobre, como se muestra en la figura 36, fueron inyectadas a las mismas condiciones en las que se realizó la curva de calibración para cobre, se inyectó siete veces un estándar de cobre de 2.1 ppm por triplicado, obteniendo un promedio de recobro de 2.0 ppm con una desviación estándar 0.03 ppm Cu^{+2} , así el coeficiente de variación es de 1.3 %.

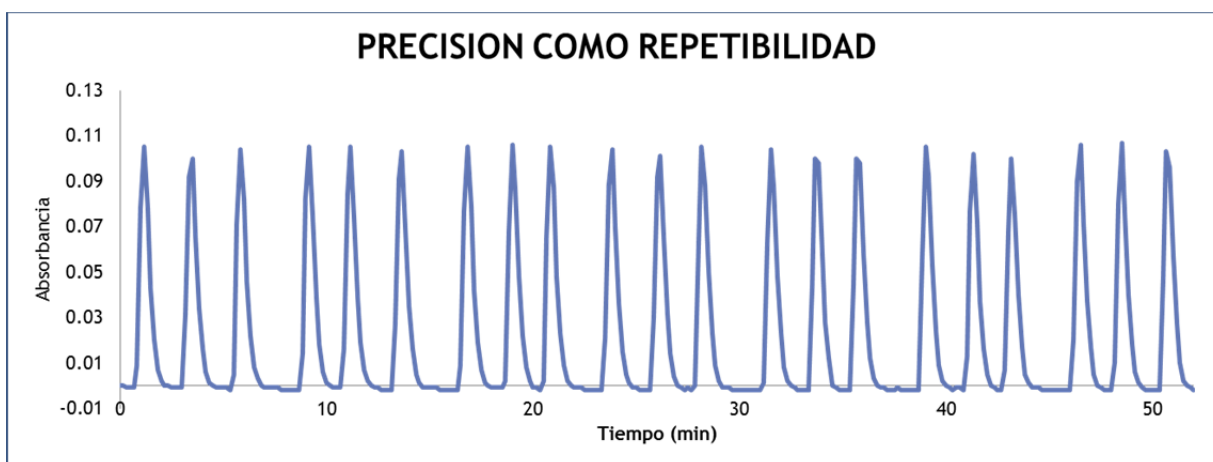


Figura 37. FIAgrama de exactitud como reproducibilidad para Cu^{+2}

8.7. Evaluación de las interferencias en el proceso del método de análisis por flujo continuo.

Se determinaron interferencias en el método análisis por flujo continuo propuesto indicados en la tabla 12, las interferencias se seleccionaron de acuerdo a los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-040-SSA1-1993(Secretaría de Salud 1993)y se encontró que los carbonatos y el arsénico provocan interferencia negativa; los demás iones no causan interferencia a esas concentraciones.

Tabla 14. Interferencias de iones

Interferencia	Analito en ppm
$[\text{CO}_3]^{-2}$	20.0
Pb^{+2}	2.0
Cd^{+2}	0.5
Mg^{+2}	20.0
As^{+5}	0.5
Hg^{+2}	0.1
Zn^{+2}	0.5
Al^{+3}	51.4
$[\text{SO}_4]^{-2}$	182.7

9. ANÁLISIS DE MUESTRAS

9.1. Muestra de industria de platinado

Se analizaron 15 determinaciones de para la muestra que proviene de la industria de platinado y se aplicó la metodología de análisis en flujo implementada en esta tesis para determinar cobre, el FIagrama obtenido se muestra en la figura 38.

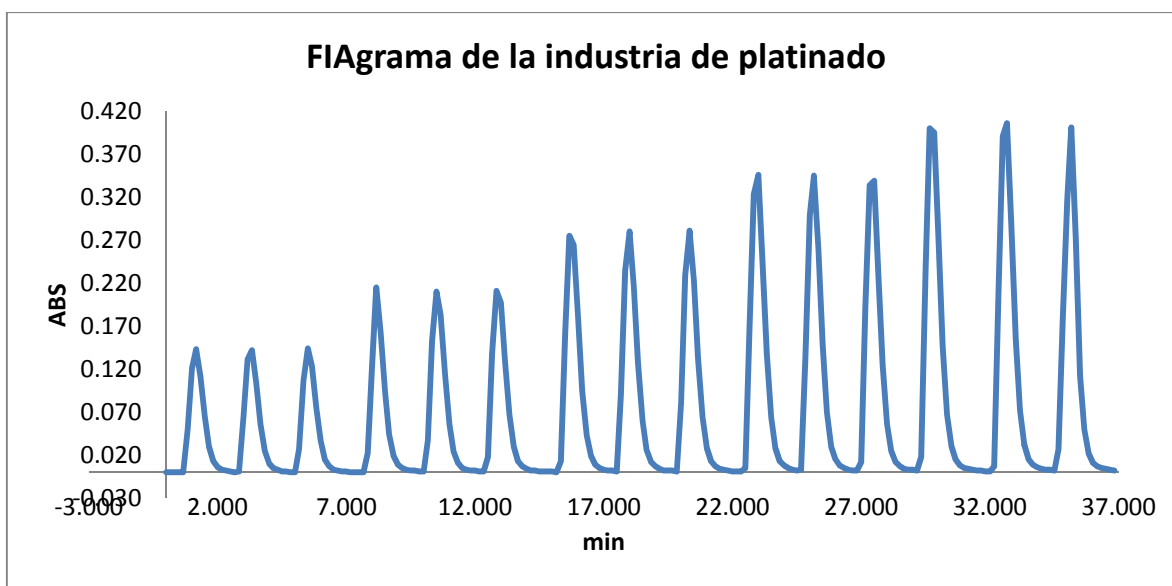


Figura 38. FIagrama de la industria de platinado.

El promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 15. Datos de la muestra de la industria de platinado.

Muestra en ml	Aforo ml	Final
1	25	153.9
2	25	161.2
4	25	155.5
6	25	159.1
8	25	152.7
Promedio		156.5
Desvest		3.6
%CV		2.3

9.2. Muestra de industria de galvanizado

Se analizaron 15 determinaciones de para la muestra que proviene de la industria de galvanizado y se aplicó la metodología de análisis en flujo implementada en esta tesis para determinar cobre, el FIagrama obtenido se muestra en la figura 39.

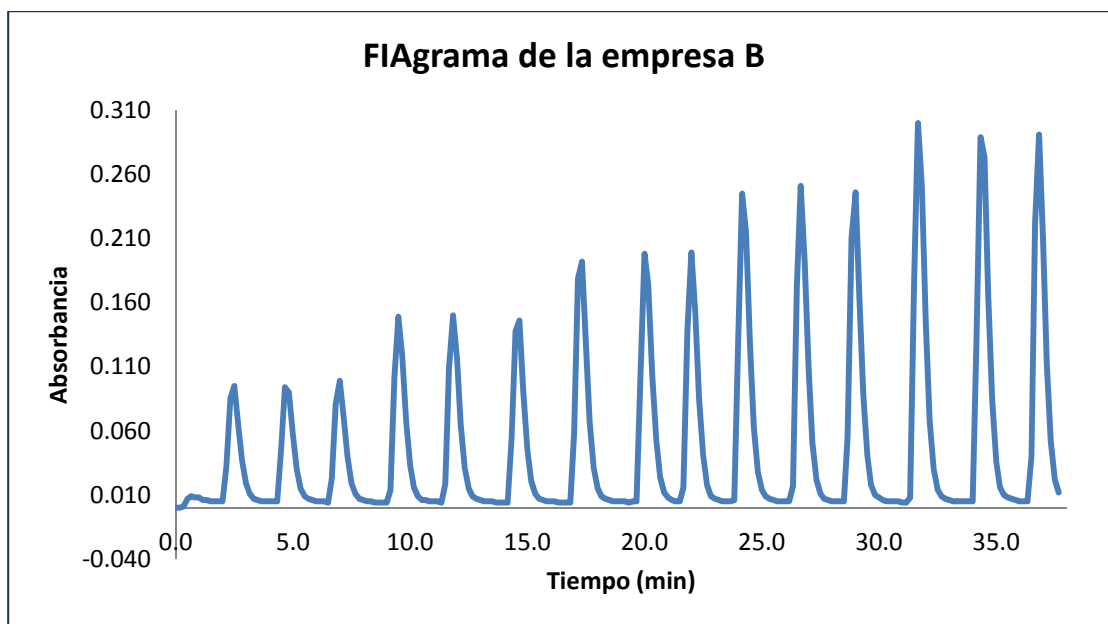


Figura 39. FIagrama de la industria de galvanizado.

El promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación se muestran en la siguiente tabla:

Tabla 16. Datos de la muestra de la industria de galvanizado.

Muestra en ml	Aforo ml	Final ppm
3	25	46151.4
3	25	46151.4
3	25	45215.1
4	25	44678.1
4	25	45848.4
4	25	45848.4
5	25	45479.4
5	25	46602.9
5	25	45666.7
6	25	46637.7
6	25	44765.3
6	25	45077.3
Promedio		45676.9
Desvest		655.8
%CV		1.4

10. CONCLUSIONES

- Se establecieron las condiciones óptimas para la cuantificación de cobre por el método del ácido biconínico propuesto por la reacción de la 4,4-Disustituido.2,2'-Biquinolina (Case y Lesser 1966) la cual tiene un amplio campo de aplicación para agua, aguas residuales y agua de mar, el cual se adaptó a un sistema de análisis por inyección en flujo obteniendo un intervalo lineal de cuantificación de 0.21 a 8.40 ppm de Cu^{+2} .
- En este método se obtuvo la precisión como repetibilidad obteniendo un coeficiente de variación de 1.3%.
- Este método es aplicable a muestras que contengan cobre de empresas de platinado y galvanoplastia, no fue necesario realizar una digestión previa.
- La generación de residuo por la metodología propuesta es pequeña lo que es ambientalmente amigable, además de tener un consumo de reactivos mínimo lo cual es económicamente deseable.
- En el sistema de inyección optimizado para análisis en flujo da como resultado un tiempo de análisis de 2.14 min para cada inyección, alcanzando a realizar un total de 28 determinaciones por hora.

11. REFERENCIAS

- Abril Díaz, Nieves, Emilio Fernández Reyes, y Antonio Bárcena Ruiz. «Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas.» (Departamento de Bioquímica y Biología Molecular.) s.f.
- Abril Díaz, Nieves, J. Antonio Bárcena Ruiz, y Emilio Fernández Reyes. «Espectrofotometría: Espectros de absorción y cuantificación colorimétrica de biomoléculas.» (Departamento de Bioquímica y Biología Molecular) s.f.
- Achterberg, Eric. P., B. Braungardt Charlotte, y Richard C. Sandford. «UV digestion of seawater samples prior to the determination of copper using flow injection with chemiluminescence detection.» (Elsevier), nº 440 (2001).
- ALCIRO.ORG. *Los diodos LEDs*. 2007-2016. http://www.alciro.org/alciro/diodo-LED_21/Espectro-luz-visible_240.htm.
- Arenas Sosa, Iván, y José Luis López Sánchez. México: UNAM, 2004.
- Arenas Sosa, Iván, y José Luis López Sánchez. «Espectrofotometría de absorción.» (UNAM) 2004.
- En *Mecanizado Básico para electromecánica*, de Escrito por varios autores., 89. 2012.
- Beavington, F. «Trace elements in rainwater and dry deposition around a smelting complex.» (Environ. Pollut.) 13, nº 2 (Junio 1977): 127-131.
- Cañizares Macías, María del Pilar. «Análisis por inyección en flujo: herramienta clave para la automatización analítica.» *Journal of the Mexican Chemical Society* (Sociedad Química de México) 46, nº 2 (2002): 167-174.
- Case, Francis H., y Joseph M. Lesser. «The Synthesis of some 4,4'-Disubstituted - 2,2 Biquinolines.» 3 (febrero 1966): 170-174.
- Cassella, Ricardo J. «Flow injection spectrophotometric determination of copper in petroleum refinery wastewaters.» (Elsevier), nº 72 (2001).
- Catarina. «Metologías de superficies de respuesta.» UDLAP. s.f.
http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lII/peregrina_p_pm/capitulo2.pdf.
- CDS-Peru. *CDS Peru*. 2016. <http://cdsperu.com/metales-pesados/4587965195> (último acceso: 04 de junio de 2016).
- CEMESA. *CEMESA Galvanizadora*. 2016. <http://www.cemesacr.com/cemesa/normas.htm> (último acceso: 01 de junio de 2016).

- Cerda, V., y Estela J.M. «Métodos automáticos para el análisis de trazas.» (Editorial Síntesis) 2011: 338-346.
- COMAP. *COMAP Solutions for Efficiency*. 2016.
<http://standardhidraulica.com/es/articulos.php?tip=&nivel1=10&nivel2=1001&nivel3=100101&nivel4=3107U> (último acceso: 01 de agosto de 2016).
- Cornelis, Klein. «Manual de Minerología.» 147. 2001.
- Curto, Yolanda, M. José Porras, Jesus Almendral, y Anegl Alonso. «Spectrophotometric Determination of Copper in Waste Water Using Liquid-Liquid Extraction in a Flow-Injection System.» (Springer-Verlag) 2003.
- DOCUMENTS.MX. «DISEÑO CENTRAL COMPUESTO.» 17 de octubre de 2015.
<http://documents.mx/documents/disenio-central-compuestos.html>.
- Duffus, J.H. «Heavy metals - A Meaningless Term.» Editado por IUPAC. *Pure Appl* (Pure Appl. Chem.), nº 5 (2002): 793-807.
- Durukan, İlknur, Çiğdem Arpa Şahin, y Nuray Şatıroğlu. «Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry.» (Elsevier) 2011.
- Dyer, John R. *Applications of absorption spectroscopy of organic compounds*. N.J., USA: Prentice-Hall, 1965.
- EcuRed. *EcuRed Conocimiento con todos y para todos*. 2016. http://www.ecured.cu/Metales_pesados (último acceso: 04 de junio de 2016).
- Enriquez Toledo, Raul. «La corrosión en el cobre y sus aleaciones.» *Universidad de Antofagasta*. Universidad de Antofagasta. 2016. <https://www.yumpu.com/es/document/view/28124230/la-corrosion-en-el-cobre-y-sus-aleaciones-universidad-de-3>.
- EUROTEGA. *Galvanizar es Futuro*. EUROTEGA. 2016.
http://www.eurotega.com/index.php?option=com_content&view=article&id=68&Itemid=53 (último acceso: 01 de junio de 2016).
- FADETA. *Federacion de Asociaciones para el Desarrollo Territorial del ajo*. 2016.
<http://www.fadeta.es/web/other.php>.
- Ferreira, A.M.R., J.L.F.C. Lima, y A.O.S.S. Rangel. «Analysis 24.» 1996. 343-346.
- Gacés M., Ingrid . «Cobre y medio ambiente.» *Universidad de Antofagasta*. Universidad de Antofagasta. s.f. <http://www.uantof.cl/cobre/pdfs/cobre%20y%20Medioambiente.pdf>.
- GacésM., Ingrid. *Cobre y medio ambiente*. Universidad de Antofagasta. s.f.
<http://www.uantof.cl/cobre/pdfs/cobre%20y%20Medioambiente.pdf>.

- Gary D., Christian. *Química Analítica*. sexta. McGraw-Hill, 2009.
- Gary, D Christian. «Flow analysis and its role and importance in the analytical sciences.» *Analytica Chimica Acta* 499 (Marzo 2003): 5-8.
- HACH. *Water Analysis Handbook*. Colorado, U.S.A., 2002.
- Hansen, E.H., y M. Miró. «How flow.injection analysis (FIA) over the past 25 years has changed our way of performing chemical analyses.» (*Trac Trends Anal. Chem.*), nº 26 (2007): 18-26.
- Hua-Ding, Liang, y Han De-Man. «Multi-Walled Carbon Nanotubes as Sorbent for Flow Injection On-Line Microcolumn Preconcentration Coupled with Flame Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Cadmium and Copper.» (Taylor & Francis) 2006.
- Jiménez Careaga, María Gilka. «Superficies de Respuesta mediante un Diseño Central Compuesto.» nº http://www.revistasbolivianas.org.bo/scielo.php?pid=S9876-67892015000100007&script=sci_arttext (2015).
- Kamunde, C.N., C.M. Woods, y S. Niyogi. «Food selection, growth and physiology in relation to dietary sodium chloride content in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) under chronic waterborne Cu exposure.» (*Aquatic Toxicology*), nº 77 (2006): 210-22.
- Kennish, M.J. «Practical Handbook of Estuarine and Marine Pollution.» Boca Ratón: CRC Press, 1997.
- La reserva. *El sitio más contaminado del planeta*. 1 de junio de 2012. <http://www.lareserva.com/home/karabash>.
- Laurén, Jon Darrel, y D.G. McDonald. «Influence of Water Hardness, pH and Alkalinity on the Mechanisms of Copper Toxicity in juvenile Rainbow Trout, *Salmo gairdneri*.» Editado por McMaster University Department of Biology. 43 (April 1986): 1488-1496.
- Lenntech. *Lenntech*. 2016. <http://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm> (último acceso: 01 de Junio de 2016).
- López Filatelia . *López Filatelia & Numismática*. 2014. <http://www.filatelialopez.com/moneda-finlandia-euros-2014-animales-cuco-cuproniquel-p-16660.html> (último acceso: 04 de septiembre de 2016).
- López Pasquali, C.E., P. Fernández Hernando, y J.S. Durand Alegría. *Analytica Chimica Acta* 600, 2007, 177-182.
- Luengo, Andrés E. «Medición del poder de mercado en la industria del cobre de Estados Unidos: Una aproximación desde la perspectiva de la Nueva Organización Industrial Empírica.» *Departament d' Economia Aplicada* (Departamento de Economía Aplicada, UAB.), Febrero 2011.

- Marín Ruiz, Jesús. *Socializando todas las voces, Cobre-Efectos en la Salud*. Civatox, Nicaragua: Agencia de Protección del Medio Ambiente de EE. UU. (EPA), 2016.
- Maya, F., J.M. Estela, y V. Cerda. «Flow analysis techniques as effective tools for the improved environmental analysis of organic compounds expressed as total indices.» *EL Sevier*, nº 81 (2010): 1-8.
- Miliarium. *Contaminación por metales pesados*. 2004.
<http://www.miliarium.com/Proyectos/SuelosContaminados/Manuales/Contmetalespesados.asp> (último acceso: 01 de mayo de 2016).
- MODIFICACIÓN, a la Norma Oficial Mexicana. «NOM-040-SSA1-1993.» s.f.
- Molina García, Lucía. «Análisis de principios activos y constituyentes naturales o contaminantes de alimentos mediante sensores luminiscentes en flujo.» (Universidad de Jaén) mayo 2012: 246.
- Moreno, C., y M. García. «Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales.» 2008.
<http://minerva.uca.es/publicaciones/asp/docs/tesis/JJPintoGanforina.pdf>.
- NOM-127-SSA1-1994. «Salud ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización.» México: Secretaría de Salud, 20 de junio de 2000.
- Nriagu, J.O., y J.M. Paycna. «Quantitative assessment of worldwide contamination of air, water and soils by trace metals.» (Nature) 1988: 333, 134.
- OLDEPESCA. *Mundo: El cobre dificulta la capacidad de los peces para detectar peligros*. Conferencia de Ministros de Oldepesca. 12 de Julio de 2013. <http://www.oldepesca.com/node/1305>.
- Oxford University. *Oxford Dictionaries*. 2016.
<http://www.oxforddictionaries.com/es/definicion/espanol/cobre>.
- Pascual-Reguera, M.I., G. Pérez Parras, y A. Molina Díaz. «Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis.» nº 35 (2004): 689-695.
- Pelaez Magaña, Bastian Javier. *Producción y comercio del cobre*. 2012. <http://bastian-javier-pelaez-magana.webnode.cl/products/produccion-y-comercio-del-cobre/> (último acceso: 05 de septiembre de 2016).
- Perry, Ann. *Alltech*. septiembre de 2012. <http://es.alltech.com/blog/posts/el-manejo-del-cobre-en-el-suelo-regado-por-las-aguas-residuales-de-los-banos-de-pie-para>.
- Pinto Ganforina, Juan José. «Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales.» (Universidad de Cádiz) 2008: 362.

- Pinto Ganfornina, Juan José. «Nuevas alternativas para la simplificación y mejora de la metodología de análisis de metales pesados en muestras ambientales.» Editado por Universidad de Cádiz. (Universidad de Cádiz) 2008: 362.
- Prados-Rosales, R.C., y J.L. Luque-García. «Analytica Chimica.» (Acta 480) 2003: 181-192.
- Ruzicka, J., y E.H. Hansen. (J. Wiley) 1, nº 8 (1982).
- Ruzicka, J., y E.H. Hansen. «Analytica Chimica.» (Acta 78) 1975: 145-157.
- . *Flow injection analysis*. Vol. 2 ed. John Wiley & sons, Inc., 1988.
- S. Peixoto, Patricia, y Ildiko' V. To'th. «INCREASED SENSITIVITY SPECTROPHOTOMETRIC FLOW ANALYSIS METHOD FOR COPPER DETERMINATION IN WATER SAMPLES.» (Taylor & Francis) 2013.
- Salas Ch., Laura . *Micro y oligoelementos: Información nutricional*. 08 de 08 de 2010.
<http://microyoligoelementosinfonutricional.blogspot.mx/2010/08/el-cobre-sus-deficiencias-y-excesos.html>.
- Salud, Secretaría de. «NORMA OFICIAL MEXICANA NOM-127-SSA1-1994, "SALUD AMBIENTAL, AGUA PARA USO Y CONSUMO HUMANO-LIMITES PERMISIBLES DE CALIDAD Y TRATAMIENTOS A QUE DEBE SOMETERSE EL AGUA PARA SU POTABILIZACION".» Mexico, 1994.
- Sanchez Gallegos, Germán Adán. «Laboratorio de Análisis de Agua, FCQI, UABC.» Tijuana, B.C., 01 de mayo de 2016.
- Santos, José Luis. *Terrae Antiquae*. 2016. <http://terraeantiquae.com/photo/bronze-carriazo#.V0tldDV97IU> (último acceso: 04 de septiembre de 2016).
- Sekine, Yuta, y Isao Shitanda. «Flow injection determination of trace amounts of copper based on its catalytic effect on the oxidation of 3, 3', 5, 5'-tetramethylbenzidine by cumene hydroperoxide.» (Springer-Verlag) 2010.
- Skoog, Douglas A., F. James Holler, y Stanley R. Crouch. *Principio de Analisis Instrumental*. Sexta. Cengage Learning, 2008.
- Stanislaw, Anna Tobiasz, Przemyslaw Bartosz Trzewik, y M. Zaitz Malgorzata. «Cu(II)-imprinted styrene-divinylbenzene beads as a new sorbent for flow injection-flame atomic absorption determination of copper.» (Elsevier) 2009.
- Stewart, K.K., G.R. Beecher, y P.E. Hare. «Analytical Biochemistry.» nº 70 (1976): 167-173.
- Study, Group International Copper. «The World Copper Factbook 2007.» E.U.A. 2007.
- UNAD. *UNAD: Lección 2: Teoría de la absorción molecular UV-VIS*. Agustín García Barnel. 2016.
<http://datateca.unad.edu.co/contenidos/401539/exe->

2%20de%20agosto/leccin_2_teora_de_la_absorcin_molecular_uvvis.html (último acceso: 01 de junio de 2016).

Universidad Autonoma de Chihuahua, Facultad de Ciencias Químicas. «Espectrometría de Absorción Atómica.» (UACH), nº 9 (s.f.).

Valcárcel, M. , y M.D. Luque de Castro. «Automatic Methods of Analysis.» (Elsevier) 1988.

Varcárcel, M., y Luque de Castro M.D. «Flow Injection Analysis.» (A practical guide. Elsevier) 1989.

Vega Arciniegas, Angela, y Paulina Vélez Valencia. «Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira. .» (Universidad Tecnológica de Pereira) 2011.

Vicente Martorrel, Juan José. «BIODISPONIBILIDAD DE METALES PESADOS EN DOS ECOSISTEMAS ACUÁTICOS DE LA COSTA SURATLÁNTICA ANDALUZA AFECTADOS POR CONTAMINACIÓN DIFUSA.» *Universidad de Cádiz* (Kluwer Academic Publishers.), nº 44 (2010): 3.

Watty B., Margarita. *Química Analítica*. Mexico, D.F.: Editorial Alhambra Mexicana, 1982.

Yamamoto, H., K. Tatsuyama, y T. Uchiwa. «Fungal flora of soil polluted with copper.» (Soil Biol. Biochem.) 17, nº 6 (April 1985): 785-790.

Yebra, M.C., N. Carro, y A. Moreno-Cid. «Optimization of a field flow pre-concentration system by experimental design for the determination of copper in sea water by flow-injection-atomic absorption spectrometry.» (Elsevier) 2001.

12.ANEXOS

Anexo 1. Tabla Estadística de la Distribución t de Student

(Valdez Alfaro 2016)

ANEXO 20. TABLA ESTADÍSTICA DE LA DISTRIBUCIÓN t DE STUDENT.

GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$	GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$	GRADOS DE LIBERTAD	$t_{0.975}$
1	12.706	26	2.056	51	2.008
2	4.303	27	2.052	52	2.007
3	3.182	28	2.048	53	2.006
4	2.776	29	2.045	54	2.005
5	2.571	30	2.042	55	2.004
6	2.447	31	2.040	56	2.003
7	2.365	32	2.037	57	2.002
8	2.306	33	2.035	58	2.002
9	2.262	34	2.032	59	2.001
10	2.228	35	2.030	60	2.000
11	2.201	36	2.028	61	2.000
12	2.179	37	2.026	62	1.999
13	2.160	38	2.024	63	1.998
14	2.145	39	2.023	64	1.998
15	2.131	40	2.021	65	1.997
16	2.120	41	2.020	66	1.997
17	2.110	42	2.018	67	1.996
18	2.101	43	2.017	68	1.995
19	2.093	44	2.015	69	1.995
20	2.086	45	2.014	70	1.994
21	2.080	46	2.013	71	1.994
22	2.074	47	2.012	72	1.993
23	2.069	48	2.011	73	1.993
24	2.064	49	2.010	74	1.993
25	2.060	50	2.009	75	1.992

Los grados de libertad (gl) se fijan con base a la fórmula indicada en el subíndice del símbolo de la t de Student.

Anexo 2. XXVIII CONGRESO NACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Cartel de promoción del XXVIII Congreso Nacional de Química Analítica.

ASOCIACIÓN MEXICANA DE QUÍMICA ANALÍTICA, A. C. **BOLETÍN INFORMATIVO**

Marzo del 2015



**XXVIII
CONGRESO
NACIONAL DE
QUÍMICA
ANALÍTICA**

**XVIII
SIMPOSIO
ESTUDIANTIL**

*Ixtapa-Zihuatanejo, Gro
24-27 de junio de 2015*



**SECRETARÍA DE
FOMENTO TURÍSTICO**



ASOCIACIÓN MEXICANA DE QUÍMICA ANALÍTICA, A. C.
e-mail: presidente@amqa.com.mx, secretario@amqa.com.mx

<http://www.amqa.com.mx>

**La Asociación Mexicana de Química Analítica
Otorga la presente**

Constancia

a:

**Germán Adán Sánchez Gallegos, Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo, María del
Pilar Cañizares Macías, Juan Antonio Rodríguez Ávila.**

Por haber presentado el trabajo:

DETERMINACIÓN DE COBRE POR FLUJO CONTINUO

**En el marco de las actividades del XVIII Simposio Estudiantil y el XXVIII Congreso Nacional
celebrado del 24-27 de junio de 2015 en la ciudad de Ixtapa Guerrero.**



Dra. Iliana M. de la Garza Rodríguez
Presidenta de la Junta de Representantes de la AMQA



Dra. Edith M. Colunga Urbina
Presidenta de la Asociación Mexicana de Química Analítica

DETERMINACIÓN DE COBRE POR FLUJO CONTINUO

Germán Adán Sánchez Gallegos ⁽¹⁾, Eugenia Gabriela Carrillo Cedillo ^{(1)*}
María del Pilar Cañizares Macías ⁽²⁾, Juan Antonio Rodríguez Ávila ⁽³⁾

(1) Universidad Autónoma de Baja California, FCQI, Tijuana B.C. México, Calzada Universidad No.14418 Parque Industrial Internacional Tijuana B.C. CP 22390, Tel: (664) 9797505 Ext. 54317 Fax. (664) 6-82-27-90, gaby@uabc.edu.mx

(2) Facultad de Química, Departamento de Química Analítica, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F, 04510, México

(3) Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo Área Académica de Química, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma Hidalgo CP.42184

INTRODUCCIÓN

Los metales pesados son muy tóxicos, ya que, como iones o en formas compuestas son solubles en agua y pueden ser absorbidos fácilmente en los organismos vivos. Metales de las operaciones mineras y de la industria de la fabricación, se liberan en el medio ambiente día con día [1].

El cobre es el metal industrial más antiguo de la tierra, después de los metales preciosos oro y plata, favorece el desarrollo sostenible porque es duradero y reciclable sin perder sus propiedades y el segundo metal más consumido detrás del aluminio, su consumo mundial en el año 2000 fue de 20 millones de toneladas de las cuales el 25% procedían de chatarras [2].

Las principales cualidades del cobre para su utilización son las siguientes: conductividad eléctrica 60%, resistencia a la corrosión 21%, transmisión de calor 11%, propiedades mecánicas (fácil fabricación, dúctil, maleable, elástico, no magnético, no produce chispas, etc.) 7% y estética 1% [2]. También juega un papel importante en las funciones biológicas de las plantas y los animales, el cobre es necesario como nutriente traza, pero en cantidades excesivas es tóxico [1].

El cobre se puede encontrar en muchos tipos de alimentos, en el agua potable y en el aire. El cobre puede viajar grandes distancias en la superficie del agua, ya sea en suspensión de partículas de lodo o como iones libres. Por lo tanto, hay una continua necesidad para el desarrollo de un método simple, sensible y selectivo para la determinación de cobre con el fin de supervisar el nivel de este metal [1].

El análisis por inyección en flujo (FIA) tiene la ventaja técnica, por sobre las metodologías manuales, de permitir ver una zona de muestra bien definida, caudales reducidos, y por lo tanto, consumo pequeño de reactivos y alta frecuencia de muestreo [3]. Para la determinación de cobre se escogió la reacción de ácido bicinónico y la técnica de análisis por inyección de flujo (FIA). Esta técnica se basa en la inyección de muestra líquida en movimiento no segmentado, dentro de una corriente portadora

continúa de un líquido adecuado. La muestra inyectada forma una zona, que es transportada hacia un detector, el cual registra continuamente la absorbancia u otro parámetro físico, ya que continuamente pasa el material de muestra a través de la celda de flujo [4].

En este trabajo se evaluó una configuración de inyección en flujo para determinar cobre espectrofotométricamente a 560 nm por la formación de un complejo púrpura con ácido bixinconínico.

EXPERIMENTACIÓN

Equipos: Espectrofotómetro Varian Cary de doble haz, Bomba peristáltica ISMATEC digital de cuatro canales y válvula de inyección Upchurch Scientific V451 de 6 puertos.

Reactivos: Disolución de CuVer 1 (Ácido bixinconínico, fosfato de potasio monobásico, fosfato de sodio dibásico y ascorbato de sodio, HACH), sulfato de cobre pentahidratado 98% (Sigma-Aldrich).

Metodología: Para realizar la curva estándar se prepararon disoluciones de cobre en un intervalo de concentraciones entre 0.2 y 10 ppm, se utilizó como portador agua destilada. Se utilizaron diferentes volúmenes de inyección encontrando como óptimo 100 μL , el caudal utilizado fue de 1.6 mL/min. La longitud del reactor fue de 100 cm y la cuantificación del cobre se hizo a $\lambda = 560 \text{ nm}$. La configuración del sistema de análisis de inyección en flujo (FIA) se muestra en la figura 1.

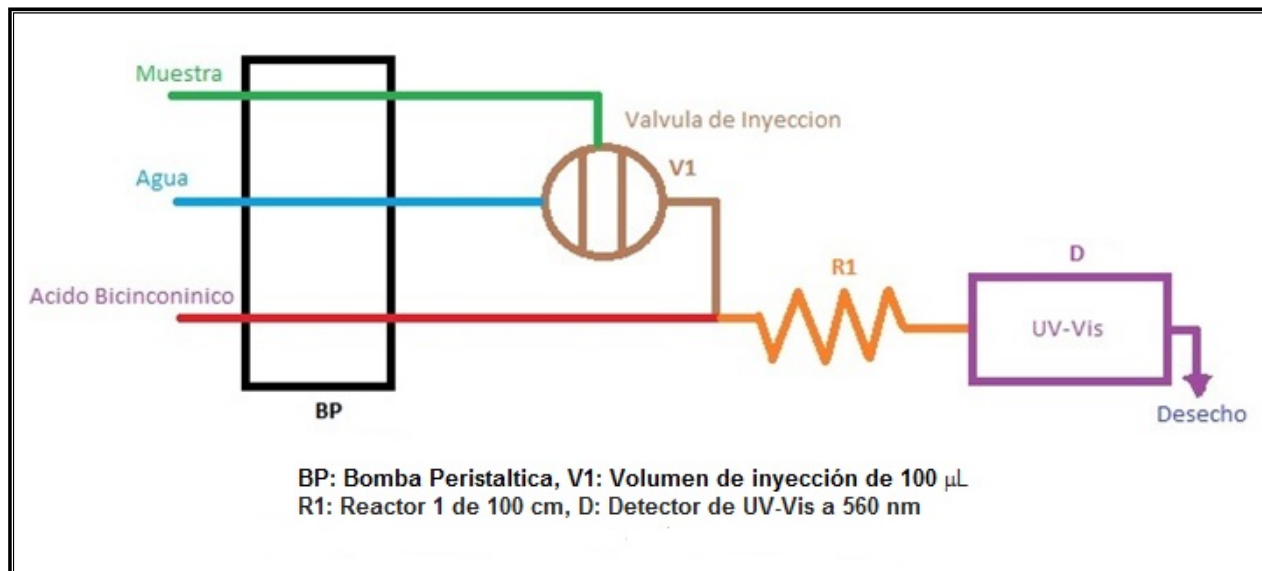


Figura 1. Configuración FIA para la determinación de cobre

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Método Ácido Bicinconínico

El ácido bicinconínico no reacciona fácilmente con Cu^{+2} , por lo tanto la determinación comienza reduciendo a Cu^{+1} , utilizando un agente reductor como el ascorbato de sodio, en un medio regulado a un pH = 6.7, lo que permite la determinación de Cu^{+1} y Cu^{+2} . Así el ácido bicinconínico reacciona con Cu^{+1} para producir un complejo de color púrpura el cual se mide espectrofotométricamente en la región del visible a 560 nm (ver figura 2). [5]

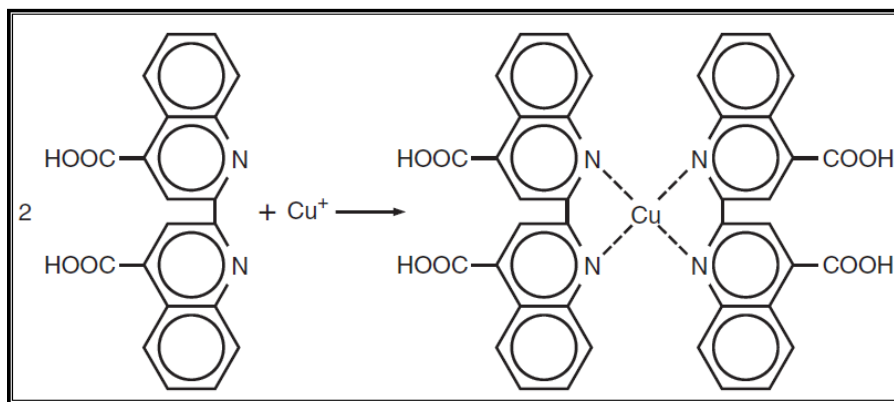


Figura 2. Reacción de Cu^{+1} y ácido bicinconínico. (Water Analysis Handbook, 2008)

Para lograr la optimización de la configuración de análisis en flujo se realizaron pruebas variando, la concentración de CuVer 1, el volumen de inyección, el caudal y la configuración del sistema, utilizando primero un solo canal y posteriormente utilizando dos canales en el cual se utilizó agua como disolución portadora, en la figura 3 se muestra la dispersión para un estándar de 3 ppm de Cu^{+2} cuando se cambia el volumen de inyección y el caudal, dejando fijo la longitud del reactor 100 cm, el uso de un solo canal y aforando una almohadilla de CuVer 1 en 50 mL.

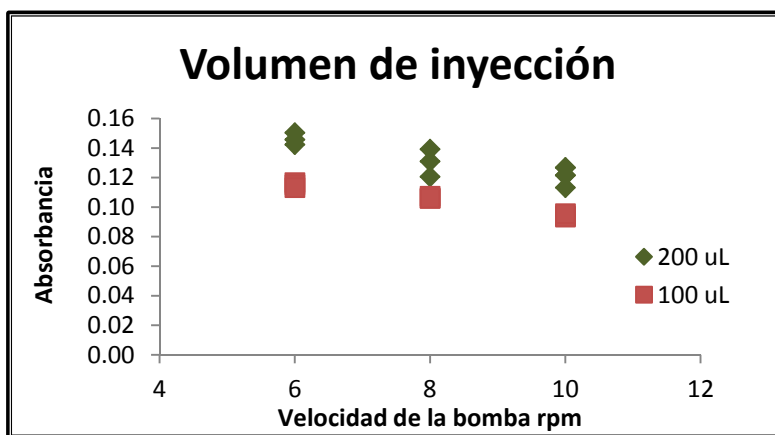


Figura 3. Volumen de inyección

Para realizar la curva de calibración se determinó que las variables óptimas encontradas son: un reactor de 100 cm, volumen de inyección de 100 μL , caudal de 1.6 mL/min, el uso de dos canales y aforar dos almohadillas de CuVer 1 en 50 mL (ver figura 4) se prepararon estándares de ion cobre a las siguientes concentraciones: 0.21, 0.63, 1.06, 2.11, 3.17, 4.22, 5.25, 6.33, 7.39, 8.45, 9.50 y 10.56 ppm, obteniendo la siguiente ecuación de regresión lineal: $A = 0.0241 \cdot [\text{ppm Cu}^{+2}] - 0.007$

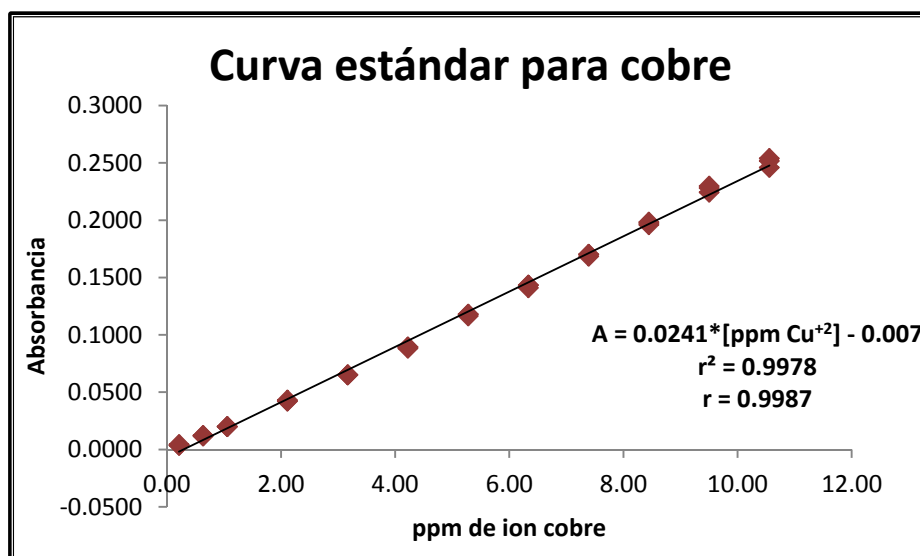


Figura 4. Curva estándar para ion cobre

El diagrama obtenido de la curva estándar de calibración en el intervalo de 0.21- 10.56 ppm de Cu^{+2} se muestra en la figura 5

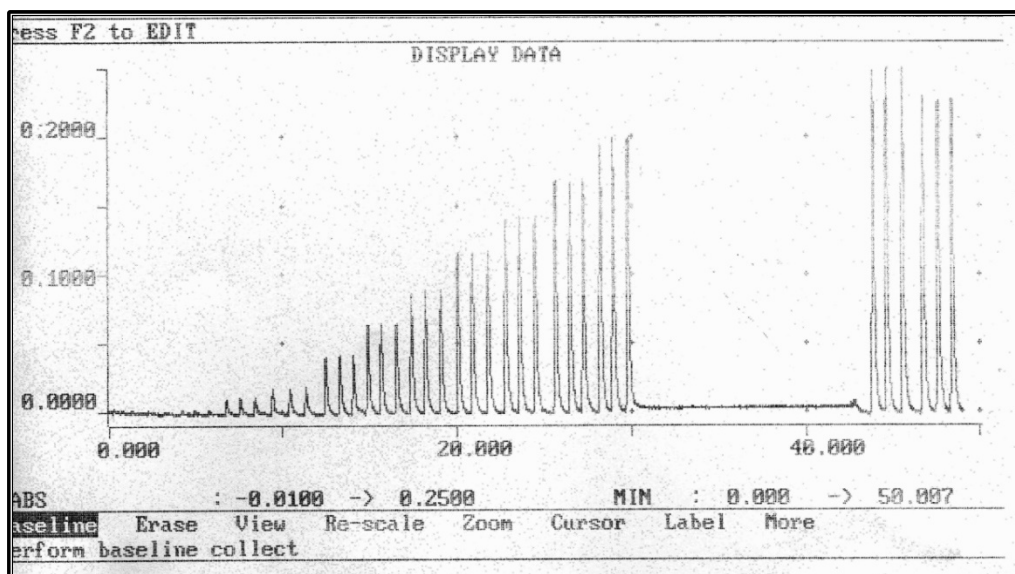


Figura 5. Diagrama de curva estándar para Cu^{+2}

Se determinó precisión como repetibilidad, inyectando siete veces un estándar de cobre de 3.16 ppm, obteniendo un promedio de recobro de 3.16 ppm con una desviación estándar 0.046 ppm Cu^{+2} , así el coeficiente de variación es de 1.47 %. (Ver figura 6)

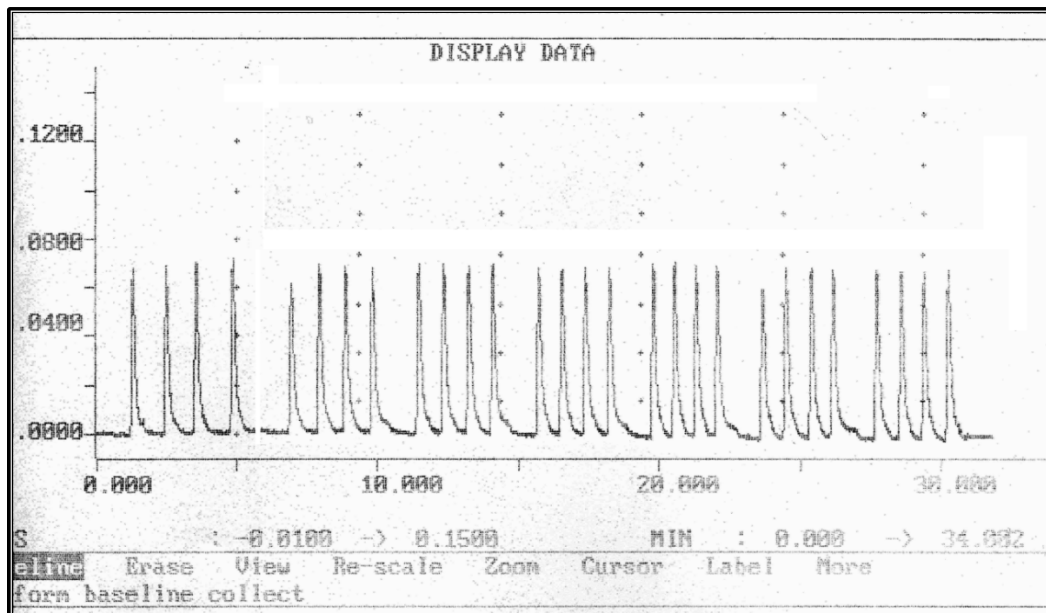


Figura 6. Diagrama de precisión para Cu^{+2}

Análisis de iones interferentes

Se determinaron interferencias en el método en flujo continuo propuesto indicados en la tabla 1, las interferencias se seleccionaron de acuerdo a los límites máximos permisibles establecidos en la NOM-040-SSA1-1993 [6] y se encontró que los carbonatos y el arsénico provocan interferencia negativa; los demás iones no causan interferencia a esa concentraciones.

Tabla 1. Interferencias de Iones

Interferencia	Analito en ppm
$[\text{CO}_3]^{-2}$	20.0
Pb^{+2}	2.0
Cd^{+2}	0.5
Mg^{+2}	20.0
As^{+5}	0.5
Hg^{+2}	0.1
Zn^{+2}	0.5
Al^{+3}	51.4
$[\text{SO}_4]^{-2}$	182.7

CONCLUSIONES

La generación de residuo por la técnica propuesta es pequeña lo que es ambientalmente amigable, el intervalo lineal va de 0.21 a 10.56 ppm de Cu^{+2} y es más amplio en comparación con el análisis en lote. En la optimización del método en flujo continuo para la cuantificación de cobre, se pueden analizar 23 muestras por hora, se obtuvo la precisión como repetibilidad obteniendo un coeficiente de variación de 1.47%. Este método se puede aplicar a muestras que contengan cobre previa digestión de la misma.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se elaboró bajo el marco del Convenio General de Colaboración Académica entre la Universidad Nacional Autónoma de México y la Universidad Autónoma de Baja California.

REFERENCIAS

- [1] N. Satioglu., Ç. Arpa., Cloud point extraction for the determination of trace copper in water samples by flame atomic absorption spectrometry, *Microchim Acta*, **162**, 107-112, (2008)
- [2] J.A. Rubio., La metalurgia del cobre, Asociación de Ingenieros Industriales de Madrid, *Boletín Informativo* **2**, 13-15 (2002)
- [3] M.P. Cañizares., Análisis por inyección en flujo: herramienta clave para la automatización analítica, *Journal of the Mexican Chemical Society*, **46**, [2], 167-174, (2002)
- [4] J. Ružicka., E.H. Hansen., Retro-review of flow-injection analysis, *Trends in Analytical Chemistry*, **27**, [5], 390-393, (2008)
- [5] Hach Company,., *Water Analysis Handbook*, Fifth Edition, CD Procedures Explained, Cooper, (2008)
- [6] MODIFICACION a la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SSA1-1993, Productos y servicios. Sal yodada y sal yodada fluorurada. Especificaciones sanitarias NOM-040-SSA1-1993