



**I  
N  
A  
O  
E**

# **DETECCIÓN DE METALES PESADOS EN AGUA**

Por

**Ing. César Chávez Vallarino**

Tesis sometida como requisito parcial para obtener el grado de

**MAESTRO EN CIENCIAS EN LA ESPECIALIDAD DE  
ELECTRONICA**

en el

**INSTITUTO NACIONAL DE ASTROFÍSICA,  
ÓPTICA Y ELECTRÓNICA**

Septiembre 2011 - Tonantzintla, Puebla

Supervisada por:

**M.C. Jorge Miguel Pedraza Chávez**

**Dr. Mariano Aceves Mijares**

©INAOE 2011

Derechos reservados

El autor otorga al INAOE el permiso de reproducir y  
distribuir copias de esta tesis en su totalidad o en partes



## **DEDICATORIAS**

A mis Padres y Hermanos.

A mi Novia.

A mis Amigos.

# **AGRADECIMIENTOS**

## **Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología**

Por su apoyo el cual me permitió estudiar la maestría en ciencias.

## **Al Instituto Nacional de Astrofísica Óptica y Electrónica**

Que me abrió las puertas a toda su infraestructura en el caminar de la maestría.

A mis Asesores

**M.C. Jorge Miguel Pedraza Chávez**

**Dr. Mariano Aceves Mijares**

Por su confianza, paciencia, y enseñanza que siempre han mostrado hacia mí.

A mis profesores por transmitirme su conocimiento.

A mis amigos de la maestría por su apoyo y respeto.

## **RESUMEN**

En esta tesis se presenta un problema de interés social, que es la detección de metales pesados en el agua y se propone un arreglo experimental, basado en el uso de la luz ultravioleta, buscando con esto un sistema eficiente, económico y portátil. Actualmente la detección de los metales pesados en el agua se realiza mediante espectrofotometría de absorción atómica, que es un sistema caro y no es portátil.

La detección de los metales pesados se da usando la transmitancia, que para esta tesis es la diferencia entre el agua pura y el agua con metales pesados. En el rango de 200 a 400 nm la transmitancia puede ser perfectamente discernible y esto es usado para determinar cualitativa y cuantitativa la presencia de los metales pesados. Los resultados obtenidos para Cd, Pb, Zn Cu y Mn muestran una muy buena clasificación de estos metales y una buena respuesta en el rango de 100 ppm a 10,000 ppm.

Hasta donde sabemos esta es la primera vez que se usa la transmitancia en el rango de UV, de soluciones acuosas para medir las propiedades de agua contaminada con metales pesados.

## **ABSTRACT**

This thesis presents a social interest problem which is the detection of heavy metals in water and proposes an experimental setup based on the use of UV light, looking for an efficient, economic and portable system, actually the detection of heavy metals in water is done by atomic absorption spectrophotometry, which is an expensive and not portable system.

The detection of heavy metals is given using the transmittance, for this thesis is the difference between pure and contaminated water at the range from 200 to 400 nm can be perfectly discernible, and can be used to determine qualitatively and quantitatively the presence of such metals. The preliminary results with Cd, Pb, Zn, Cu, Mn, show a very good detection from 100 ppm. to 10,000 ppm. For our knowledge this is the first time the transmittance is used in the UV range to measure the properties of water contaminated with heavy metals.

# Índice

|  |    |
|--|----|
| I. INTRODUCCIÓN.....   | 1  |
| I.1 Objetivo de la Tesis.....  | 2  |
| II. ANTECEDENTES.....  | 4  |
| II.1 Agua.....   | 4  |
| II.2 Metales Pesados.....  | 5  |
| II.3 Radiación ultravioleta.....   | 7  |
| II.4 Transmitancia Relativa.....   | 8  |
| II.5 Métodos de Detección de Metales Pesados.....  | 9  |
| III. MATERIALES Y MÉTODOS .....  | 12 |
| III.1 Materiales.....  | 12 |
| III.2 Métodos.....   | 16 |
| IV. EXPERIMENTO.....   | 22 |
| IV.1 Caracterización del sensor UV.....  | 22 |
| IV.2 Detección de los metales pesados especificados.....   | 26 |
| V. RESULTADOS.....   | 31 |
| V.1 Repetibilidad de los resultados.....   | 31 |
| V.2 Comparación de los Resultados a concentración constante.....   | 31 |
| V.3 Comparación de los resultados a diferentes concentraciones.....                                      | 39 |
| V.4 Obtención de las características de las soluciones a partir de los resultados<br>experimentales..... | 42 |
| V.5 Experimento de clasificación de Cd, Zn Pb, Cu y Mn.....  | 45 |
| VI. CONCLUSIONES.....  | 50 |
| VII. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.....   | 51 |
| VII.1 Figuras.....   | 51 |

|  |    |
|--|----|
| VII.2 Tablas.....  | 52 |
| VIII.APÉNDICE A - Imágenes del arreglo experimental..... | 53 |
| IX. REFERENCIAS. ....                                    | 54 |

# I. INTRODUCCIÓN

El agua constituye un elemento esencial para el desarrollo de la vida y de las actividades humanas; es difícil imaginar cualquier tipo de actividad en la que no se utilice, de una u otra forma. Por ejemplo el cuerpo humano de un infante está constituido promedio por un 83% y de un adulto por un 66% de agua [1].

En nuestro planeta el agua es el elemento más frecuente, en la tierra cubre el 75% de su superficie, pero no toda el agua se encuentra en condiciones aptas para el uso humano. Únicamente el 2.5% del total es agua dulce y aproximadamente las dos terceras partes del agua dulce se encuentran inmovilizadas en glaciares y al abrigo de nieves perpetuas. Lo que resta que es una tercera parte se encuentra distribuida en lagos, ríos, arroyos y embalses, esta mínima proporción es la que podemos utilizar con más facilidad. Por consiguiente, la Tierra con sus diversas formas de vida incluyendo a más de 6,000 millones de seres humanos, se enfrenta con una grave crisis de agua y lo preocupante de esta crisis es su efecto sobre la vida cotidiana de las poblaciones pobres, que sufren el peso de las enfermedades relacionadas con ella [1] [2].

Los metales han desempeñado un papel fundamental en el desarrollo de las civilizaciones. Pueden encontrarse en mayores cantidades en los extractos profundos de los ríos y en menor proporción en la superficie, los mantos acuíferos no contaminados pueden contener cantidades muy pequeñas.

Uno de los mecanismos mediante el cual los metales llegan al ser humano es que las plantas absorben el metal a través de la raíz y a su vez las especies animales lo hacen al alimentarse de aquellas.

Los metales, y en particular los metales pesados como Cd, Zn, Pb, Cu y Mn son peligrosos para la vida cuando contaminan el agua, el aire y los alimentos en cantidades más altas que los límites permitidos. La peligrosidad de los metales pesados es mayor al no ser química ni biológicamente degradables. Una vez emitidos, pueden permanecer en el ambiente durante cientos de años. Además, su concentración en los seres vivos aumenta a medida que son ingeridos por otros, por lo que la ingesta de plantas o animales contaminados puede



provocar síntomas de intoxicación, ceguera, amnesia, raquitismo, miastenia, por mencionar algunos y en ocasiones hasta la muerte.

La actividad humana incrementa el contenido de estos metales en el ambiente en cantidades considerables, siendo ésta sin duda la causa más frecuente de las concentraciones tóxicas [3].

El método que se usa actualmente para la detección y cuantificación de metales pesados en agua es un método basado en la Norma Mexicana **NMX-AA-051-SCFI-2001** la cual dice: *“el método para la determinación de metales por espectrofotometría de absorción atómica en aguas naturales, potables y residuales se basa en la generación de átomos en estado basal y en la medición de la cantidad de energía absorbida por estos, la cual es directamente proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra analizada”*. El método anterior es un método eficiente, que puede detectar casi todos los metales pesados. Pero es un método el cual es complejo debido a que las muestras a analizar necesitan un tratamiento químico antes de meterlas al espectrofotómetro. Los equipos de espectrofotometría son muy costosos y de gran tamaño por cual forzosamente se tienen que usar en un laboratorio, se puede decir que estos no son portátiles y por consiguiente nunca se podrá ir hacer mediciones en campo.

Por lo anterior en ésta tesis se presenta un nuevo arreglo experimental para determinar metales pesados en agua mediante la transmitancia de luz en el rango de 200 a 400 nm. La medición de la transmitancia se realiza de manera sencilla, económica, y confiable [4] [5].

## I.1 Objetivo de la Tesis.

Estudiar la transmitancia óptica del agua en el rango de 200 a 400 nm para su posible aplicación a la detección de contaminación por metales pesados.

### I.1.1 Metas propuestas.

- Caracterización del sensor de ultravioleta.
- Obtención de las curvas de corriente y transmitancia relativa de Cd, Zn, Pb, Cu, y Mn a diferentes concentraciones.

- Caracterización de las curvas de transmitancia relativa de los metales pesados especificados.
- Detección, clasificación y cuantificación de Cd, Zn, Pb, Cu, y Mn.

## II. ANTECEDENTES

### II.1 Agua.

El agua (del latín aqua) es un componente químico y su fórmula es  $H_2O$ . Se presenta en tres estados de la materia líquido, sólido y gaseoso [6].

#### II.1.2 Propiedades ópticas del agua.

Cuando la luz interactúa con partículas, la dirección de propagación de la luz se puede cambiar a través del proceso de dispersión, y parte de la luz puede ser absorbida por las partículas y/o se transforma en otras longitudes de onda. Del mismo modo, los materiales disueltos en el agua pueden absorber la energía de la luz y la convierten en otras formas de energía.

El agua es un medio transparente debido a que deja pasar la luz de manera que pueden verse objetos a través de él. La transparencia nunca es total debido a la absorción, en general la absorción depende de la radiación incidente y del espesor del medio transparente. La óptica geométrica caracteriza el medio en el que se propaga la luz mediante el índice de refracción “n” que es el cambio de dirección que sufre la luz al entrar a un medio de diferente densidad. Se define el índice de refracción “n” a partir de la relación de velocidades [8]:

$$n = \frac{c}{v} \quad (1)$$

Donde “c” es la velocidad de la luz en el vacío y “v” es la velocidad de luz en el medio considerado. De acuerdo a esto el agua tiene un índice de refracción de 1.333 a 20 °C [7].

La fluorescencia es el proceso cuando la luz es absorbida en una longitud de onda y parte de ella es re-irradiada en otra, a esto también se le conoce como absorción de la luz [8].

El agua como se sabe en grandes cantidades es un líquido de color azul, esto es debido a que su absorción en ésta zona del espectro es muy débil, mientras que por encima de 550 nm y hasta aproximadamente 750 nm la absorción es cada vez más significativa. Los valores de absorción del agua pura en la zona del azul son en realidad tan débiles que resultan difíciles de medir, y los valores que figuran en la literatura son bastantes diversos.

El investigador Edward S. Fry hizo la comparación de diferentes investigaciones que se habían hecho sobre la absorción del agua en el rango de UV-Visible. Algunas de éstas investigaciones presentaban resultados diferentes pero todas concordaban en que el agua no presenta una fuerte absorción en el rango del UV-Visible. El agua absorbe fuertemente en la región del Infrarrojo. La comparación de las diferentes investigaciones se puede ver en la figura 1 [23].

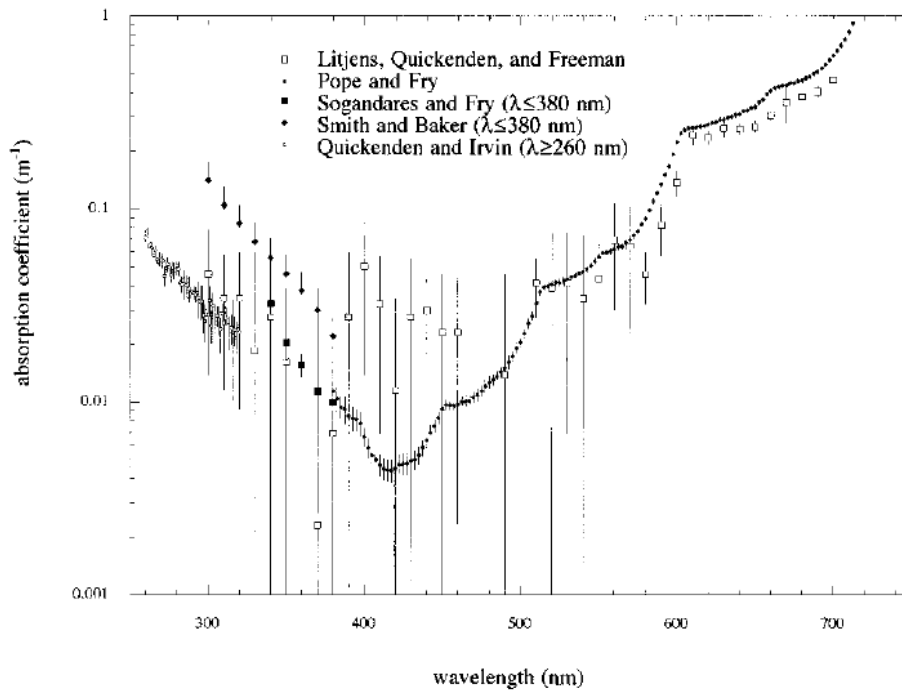


Figura 1 - Curvas de la absorción del agua en el rango de UV-Visible.

Otro factor físico-químico del agua que afecta a las propiedades de la luz es la turbidez, que consiste en la reducción de la claridad del agua por la presencia de materia suspendida.

## II.2 Metales Pesados.

El término “metal pesado”, a pesar de ser ampliamente utilizado en el ámbito científico, no tiene una base científica rigurosa o una definición química. Aunque muchos de los elementos que se enlistan en el término “metal pesado” tienen una gravedad específica mayor que cinco, existen diversas excepciones a esta regla. Estrictamente, y desde el punto

de vista químico, los metales pesados están constituidos por elementos de transición y post-transición incluyendo algunos metaloides como el arsénico y selenio.

Los metales pesados se dividen según su función biológica en dos grupos: Oligoelementos, metales pesados sin función biológica conocida.

#### II.2.1 Oligoelementos o micronutrientes

Son los requeridos en pequeñas cantidades, o cantidades traza por plantas y animales, y son necesarios para que los organismos completen su ciclo vital.

Pasado cierto umbral se vuelven tóxicos. Dentro de este grupo están:

As, B, Co, Cr, Cu, Mo, Mn, Ni, Se y Zn.

#### II.2.2 Metales pesados sin función biológica conocida.

Su presencia en determinadas cantidades en seres vivos lleva aparejadas disfunciones en el funcionamiento de sus organismos. Resultan altamente tóxicos y presentan la propiedad de acumularse en los organismos vivos. Son, principalmente: Cd, Hg, Pb, Ni, Sb, Bi.

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas como por ejemplo las descargas industriales y los desechos mineros.

La contaminación por metales puede derivar en diversos efectos a la salud y al ambiente, en todos los casos preocupante debido a su alto grado de toxicidad. A continuación se mencionan algunos casos y reacciones severas a los metales pesados.

El cadmio se acumula en el organismo humano, fundamentalmente en los riñones dañándolo y produciendo tensión arterial alta, destrucción de tejido testicular y destrucción de glóbulos rojos. Se cree que gran parte de la acción fisiológica del cadmio proviene de su similitud química con el zinc. El cadmio y el zinc son contaminantes comunes del agua y de los sedimentos en los puertos cercanos e instalaciones industriales. Se han encontrado más de 100 ppm de estos metales en peso seco en los sedimentos de puertos. Por ejemplo en la ciudad de Toyama, en Japón, ocurrió un brote epidémico de intoxicación llamado síndrome de Itai-Itai, ocasionado por la ingestión de arroz contaminado con cadmio, el cual era irrigado con agua contaminada por trabajos mineros. Las personas afectadas, principalmente mujeres post-menopáusicas, sufrieron deformación de los huesos, acompañada de intenso dolor y fracturas, además de proteinuria y glaucoma.

Por otra parte otro metal pesado de gran importancia en México es el plomo un elemento tóxico no esencial con capacidad de bioacumulación, afecta prácticamente a todos los órganos y al igual que el cadmio proviene de fuentes industriales y mineras. La gasolina con plomo fue una importante fuente atmosférica y terrestre de este metal y gran parte ha ido entrando poco a poco en los sistemas de aguas naturales [3] [9].

Otro metal pesado que no es tan tóxico como los anteriores es el manganeso. Éste metal pesado es de suma importancia debido a que en varias Investigaciones canadienses se encontró que una concentración elevada de manganeso en el agua potable reduce el coeficiente intelectual de los niños [10].

### II.3 Radiación ultravioleta.

La radiación ultravioleta o radiación UV es la radiación electromagnética cuya longitud de onda está comprendida entre los 400 nm y 1 nm. Su nombre proviene porque su rango empieza en longitudes de onda más cortas que el color violeta.

La tabla 1 muestra la clasificación del UV [8] [11].

Tabla 1- Tipos y subtipos de radiación ultravioleta.

| Nombre                      | Longitud de Onda (nm) | Energía por Fotón (ev) | Abreviación |
|-----------------------------|-----------------------|------------------------|-------------|
| <b>Ultravioleta cercano</b> | 400 - 200             | 3.10 - 6.30            | NUV         |
| Onda larga                  | 400 - 320             | 3.10 - 3.87            | UVA         |
| Onda media                  | 320 - 280             | 3.87 - 4.43            | UVB         |
| Onda corta                  | 280 - 200             | 4.43 - 6.20            | UVC         |
| <b>Ultravioleta lejano</b>  | 200 - 10              | 6.20 - 124             | FUV, VUV    |
| <b>Ultravioleta extremo</b> | 91.2 - 1              | 13.6 - 1240            | EUUV, XUV   |

## II.4 Transmitancia Relativa.

Para poder explicar la transmitancia relativa se empezará por explicar la ley de Beer y Lambert. La ley de Beer declara que la cantidad de luz absorbida en una solución va a depender de la concentración en la solución. Por ejemplo, en un vaso de vidrio tenemos agua con sal diluida y en otro vaso idéntico tenemos la misma cantidad de agua pero con más sal diluida. Según la ley de Beer, si hiciéramos que un rayo de luz atravesara por las soluciones, la cantidad de luz que saldría del primer vaso sería mayor que en el segundo; ya que en el segundo, las ondas electromagnéticas chocan contra un mayor número de átomos y/o moléculas y son absorbidos por estos.

En la Ley de Lambert se dice que la cantidad de luz absorbida por un objeto depende de la distancia recorrida por la luz, y complementa la ley de Beer.

Es conveniente considerar ambas leyes conjuntamente, para deducir que la fracción de luz transmitida o transmitancia y se define como [5]:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

Para fines de ésta tesis, mediremos la corriente en un sensor óptico producida por la radiación que pasa a través de una muestra de agua con y sin metales pesados. Y usando el principio de la transmitancia, definimos la transmitancia relativa como la relación entre la corriente medida en una solución con metal pesado a cierta concentración y la corriente obtenida del agua deionizada o pura. La transmitancia relativa se define a continuación:

$$T_r = \frac{I_{\text{metal pesado}}}{I_{\text{referencia}}} \quad (3)$$

Donde:

Tr = Transmitancia Relativa

I metal pesado = La corriente obtenido de la solución con metales pesados

I referencia = La corriente obtenido de el agua deionizada o agua pura.

## II.5 Métodos de Detección de Metales Pesados.

### II.5.1 Espectrofotometría de absorción atómica.

Es el método más utilizado actualmente para hacer la detección de metales pesados en agua. La técnica de espectrofotometría de absorción atómica se basa en la absorción de la energía radiante de los átomos en estado fundamental. La muestra líquida que contiene la materia a analizar llega a un mechero quemador en el que se produce la atomización. Cuando se hace pasar a través de la nube atómica formada por una emisión electromagnética en la longitud de onda característica de los átomos presentes se produce una absorción que es proporcional a la concentración de átomos.

La estructura del equipo está básicamente formada por [4] [5] [12]:

- Fuente de emisión de radiación primaria.
- Sistema de atomización.
- Monocromador o selector de longitud de onda.
- Detector.
- Sistema de salida de datos y registro

La espectrofotometría de absorción atómica se puede hacer por 4 técnicas:

- De llama.
- De cama de grafito.
- Con cámara de Hidruros.
- Por vapor frío.

### II.5.2 Espectroscopía de emisión atómica.

La espectroscopía de emisión atómica es un método que se fundamenta en el estudio de la radiación emitida por los átomos en todas las regiones del espectro. Cuando estos absorben energía se excitan y en dicho estado permanecen un tiempo muy corto del orden de  $10^{-6}$  s, luego el átomo o molécula vuelve a su estado fundamental o no excitado emitiendo el sobrante de energía en forma de luz o cuantos luminosos.

La principal dificultad de la técnica de espectroscopia de emisión atómica es la interferencia espectral ya que muchas de las longitudes de onda son muy próximas, por ejemplo el Sc emite a 402 nm y el Mn lo hace a 403 [12] [13].



La espectrofotometría de emisión atómica se puede hacer por 3 técnicas:

- De llama.
- Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) – Óptico Simultáneo.
- Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP) – Secuencial.

### II.5.3 Fluorescencia de rayos x por reflexión total.

El Método de Fluorescencia de rayos x por reflexión total también conocido como TXRF por sus siglas en inglés, es un método más nuevo comparado con la espectrofotometría de absorción y emisión atómica. Éste método funciona de la siguiente manera: un haz bien colimado emitido por un tubo de rayos-X, se apunta con incidencia de roce en un plano óptico que es donde se pone la muestra a analizar. Arriba de la muestra va un detector que mide la fluorescencia proveniente de la muestra. Con éste método se puede analizar simultáneamente Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn y As a niveles de traza (ng/g). Algunos de los inconvenientes de este método, es que para hacer el análisis las muestras necesitan ser tratadas antes químicamente y que la instrumentación que se usa es muy costosa [12] [14] [15].

### II.5.4 Voltamperometría de redisolución anódica.

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo.

El método funciona de la siguiente manera: se usan tres electrodos el de trabajo, el de referencia y el auxiliar. Los tres electrodos van dentro de la solución a analizar, el electrodo de trabajo aplica el potencial deseado de una manera controlada y facilita la transferencia de electrones desde y hacia el analítico, la única función del electrodo de referencia es controlar el potencial de los electrodos de trabajo, por el electrodo auxiliar pasa la corriente necesaria para equilibrar la corriente observada en el electrodo de trabajo.

El Investigador Paulo J. S. Barbeira *et.al* [16] hace detección de trazas de Zn, Pb y Cu en muestras hechas de licor “whisky”, usando un electrodo gotero de mercurio, a ésta técnica se le denomina polarografía. Comparó sus resultados con el método de Espectrofotometría de Absorción Atómica y tuvo una diferencias del 10 %. Uno de los

inconvenientes de ésta técnica es que las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo es decir electroactivas y por lo mismo no alcanza a detectar y cuantificar todos los metales pesados [12].

## II.5.5 Métodos Nuevos.

### II.5.5.1 Biosensor Óptico Basado en Sol-Gel y Fluorescencia.

Hsiao-Chung Tsai *et.al* [17] proponen diferentes técnicas para la detección de metales pesados, utilizando un biosensor de ureasa óptico basado su funcionamiento en sol-gel fluorescencia. El biosensor tiene una alta sensibilidad al Cu (II) y Cd (II) y un rango analítico de 10 a 230  $\mu\text{M}$  con un límite de detección de 10  $\mu\text{M}$ . Los autores prepararon las muestras y las probaron en un laboratorio, y proponen que el sistema desarrollado tiene el potencial para determinar metales pesados que tuvieron buena detección de 20-45  $\mu\text{M}$  de iones metálicos.

### II.5.5.2 Preconcentrado usando 4-morfolina ditiocarbamato.

Otros investigadores trabajan en métodos para mejorar la eficiencia del espectrofotómetro de absorción atómica. Por ejemplo los investigadores Z. Todorovi *et.al* trabajaron en un método para mejorar la preconcentración que es el tratamiento químico que se les da a la muestra antes de meterlas a analizar al espectrofotómetro de absorción atómica. Ellos explican que los metales pesados pueden existir en varios estados químicos en el agua, y esto hace que el análisis sea más complejo. Es decir, la determinación directa con frecuencia resulta no ser lo suficientemente sensible, por lo cual ellos utilizaron 4-morfolina ditiocarbamato y comparándolo con el método tradicional obtuvieron mejores resultados para Cd, Zn, Pb, Cu Mn Fe, Ni [18].

### III. MATERIALES Y MÉTODOS

#### III.1 Materiales.

##### III.1.1 Metales pesados.

Para hacer las muestras con las que se trabajó, se usaron nitratos de cada metal pesado. Los nitratos son miscibles en agua y de ésta manera es como en la naturaleza se mezclan con el agua. Los metales pesados con los que se trabajó fueron Cd, Zn, Pb, Cu y Mn que son metales con y sin función biológica.

A continuación se presentan las características de cada metal pesado [19]:

##### III.1.1.1 Cadmio - Nitrato de Cadmio Tetrahidratado.

Compuesto:  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

CAS: (10022-68-1)

Peso Molecular = 308.482 g/mol

Grado de Pureza: 98 % - 642045-100g

Peligrosidad: Dañino e irritante y nocivo para el medio ambiente

##### III.1.1.2 Zinc - Nitrato de Zinc hexahidratado.

Compuesto:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

CAS: (10196-18-6)

Peso Molecular = 297.49 g/mol

Grado de Pureza: 98 % - 228737-100g

Peligrosidad: Dañino e irritante y Oxidante

##### III.1.1.3 Plomo - Nitrato de Plomo.

Compuesto:  $Pb(NO_3)_2$

CAS: (10099-74-8)

Peso Molecular = 489.01 g/mol

Grado de Pureza: 99.999 % - 203580-50g

Peligrosidad: Muy toxico y Dañino para el ambiente.

#### III.1.1.4 Cobre – Nitrato de cobre hidratado.

Compuesto:  $Cu(NO_3)_2 \cdot XH_2O$   $X=2.5$

CAS: (19004-14-4)

Peso Molecular = 232.59 g/mol

Grado de Pureza: 99.999 % - 229636-50g

Peligrosidad: Oxidante y Corrosivo.

#### III.1.1.5 Manganeso- Nitrato de Manganeso hidratado.

Compuesto:  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$   $X=6$

CAS: (10377-66-9)

Peso Molecular = 178.95 g/mol

Grado de Pureza: 98 % - 288640-50g

Peligrosidad: Oxidante y nocivo para el ambiente.

#### III.1.2 Sensor de luz ultravioleta o UV.

El sensor de UV que se usó fue desarrollado en el INAOE en trabajo conjunto con el CNM de España. Desarrollaron un nuevo sensor basado en tecnología de silicio, de bajo costo, alta versatilidad y con características de respuesta eléctrica superiores a los dispositivos de detección de UV ya existentes. Para mejorar la detección el UV se usa un material denominado SRO.

El chip usado tiene cuatro foto-detectores de unión p-n de silicio que detectan desde 200 nm. La figura 2 muestra dos de los sensores y su diagrama de alambrado. Cada sensor mide 300 x 500 micras. [20]



Figura 2 – Chip del sensor desarrollado en el INAOE/CNM.

### III.1.3 Lámpara y Monocromador.

Para variar la longitud de onda en las pruebas se usó la lámpara (xenón de 150 W libre de ozono) y el monocromador (Czerny-Turne) del equipo espectrofluorómetro modelo FluoroMax 3 de la marca Jobin Yvon Horiba éste se muestra en la figura 3, cabe remarcar que solo se usó esta parte como fuente de luz.



Figura 3 - Espectrofluorómetro modelo FluoroMax 3.

### III.1.4 Radiómetro/Fotómetro.

El radiómetro/Fotómetro modelo IL1400A el cual se muestra en la Figura 4, es el instrumento que se usó para hacer las mediciones de potencia óptica. Éste cuenta con dos detectores: el SEL005 cuyo rango de detección es de 200 a 400 nm y el detector SEL033 cuyo rango es de 400 a 950 nm. Éste equipo considera una sensibilidad promedio fija en todo el rango de medición.



Figura 4 - Radiómetro/Fotómetro modelo IL1400A.

### III.1.5 Celda de cuarzo.

Para realizar la medición de transmitancia la solución se coloca en una celda de cuarzo de la marca Perkin Elmer modelo B0631009, debido a que el cuarzo es transparente a las longitudes de onda en el rango de UV. La celda de cuarzo se muestra en la figura 5.



Figura 5 - Celda de Cuarzo, Modelo B0631009.

### III.1.6 Electrómetro.

Para medir la corriente que nos da el sensor de UV se usó un electrómetro de la marca Keithley modelo 6517A el cual se muestra en la figura 6, se usó éste equipo debido a que es un equipo confiable, de muy buena exactitud y precisión y el rango de medición del equipo es acorde a las corrientes que se midieron que están en el rango de los micro amperes.



Figura 6 - Electrómetro Keithley modelo 6517A.

## III.2 Métodos.

A continuación se explica paso a paso como se hicieron las soluciones para cada metal pesado [21].

### III.2.1 Análisis Nitrato de Cadmio Tetrahidratado.

Compuesto:  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$

PM  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O = 308.482$  g/mol

PM Cd = 112.411 g/mol

Se divide el PM  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  entre el PM Cd.

$$308.482 / 112.411 = 2.7442g$$

Entonces en 2.7442 g  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  hay 1g de Cd.

Se usa la ecuación de la Molaridad = (M)

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ litro de sol'n}}$$

$$n = \frac{\text{gramos}}{PM}$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{112.411 \text{ g/mol}} = .00889 \text{ moles de Cd}$$

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{.00889}{1 \text{ litro de sol'n}} = .00889 \text{ Moles de Cd}$$

Aplicando la fórmula de conversión de Molaridad a % en peso del soluto

$$\frac{(Molaridad) \cdot (PM \text{ Solute})}{10 (\text{Densidad en gramos por mililitro de sol'n})} = \%$$

Considerando que la Densidad de la solución es 1

$$\frac{(.00889 \text{ Moles Cd}) \cdot (112.411 \text{ g/mol})}{10 (1)} = .0999333 \%$$

Si 1 ppm =  $1 \times 10^{-4} \%$  entonces  $(.0999333) \cdot (1 \times 10^4) = 999.333$  ppm

Al Aforar 2.7442 g  $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  en un matraz de aforación de 1 litro habrá 1 g de Cd al cual le corresponde 999.333 ppm de Cd.

### III.2.2 Análisis Nitrato de Zinc hexahidratado.

Compuesto:  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

PM  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 297.49$  g/mol

PM Zn = 65.39 g/mol

Se divide el PM  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  entre el PM Zn.

$$297.49 / 65.39 = 4.54947g$$

Entonces en 4.54947 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  hay 1g de Zn.

Se usa la ecuación de la Molaridad = (M)

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ litro de sol'n}}$$

$$n = \frac{\text{gramos}}{PM}$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{65.39 \text{ g/mol}} = .01529 \text{ moles de Zn}$$

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{.01529}{1 \text{ litro de sol'n}} = .01529 \text{ Moles de Zn}$$

Aplicando la fórmula de conversión de Molaridad a % en peso del soluto

$$\frac{(Molaridad) * (PM Soluta)}{10 (Densidad \text{ en gramos por mililitro de sol'n})} = \%$$

Considerando que la Densidad de la solución es 1

$$\frac{(.01529 \text{ Moles de Zn}) * (65.39 \text{ g/mol})}{10 (1)} = .0999813 \%$$

Si 1 ppm =  $1 \times 10^{-4}\%$  entonces  $(.0999813) * (1 \times 10^4) = 999.813 \text{ ppm}$

Al Aforar 4.54947 g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  en un matraz de aforación de 1 litro habrá 1 g de Zn

al cual le corresponde 999.813 ppm de Zn.

### III.2.3 Análisis Nitrato de Plomo.

Compuesto:  $Pb(NO_3)_2$

PM  $Pb(NO_3)_2$  = 331.2 g/mol

PM Pb = 207.2 g/mol

Se divide el PM  $Pb(NO_3)_2$  entre el PM Pb.

$$331.2 / 207.2 = 1.59845g$$

Entonces en 1.59845 g  $Pb(NO_3)_2$  hay 1g de Pb.

Se usa la ecuación de la Molaridad = (M)

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ litro de sol'n}}$$



$$n = \frac{\text{gramos}}{PM}$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{207.2 \text{ g/mol}} = .004826 \text{ moles de Pb}$$

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{.004826}{1 \text{ litro de sol'n}} = .004826 \text{ Moles de Pb}$$

Aplicando la fórmula de conversión de Molaridad a % en peso del soluto

$$\frac{(Molaridad) * (PM \text{ Solute})}{10 (\text{Densidad en gramos por mililitro de sol'n})} = \%$$

Considerando que la Densidad de la solución es 1

$$\frac{(.004826 \text{ Moles Pb}) * (207.2 \text{ g/mol})}{10 (1)} = .0999994 \%$$

Si  $1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-4} \%$  entonces  $(.0999994) * (1 \times 10^4) = 999.94 \text{ ppm}$

Al Aforar 1.59845 g  $Pb(NO_3)_2$  en un matraz de aforación de 1 litro habrá 1 g de Pb al cual le corresponde 999.94 ppm de Pb.

### III.2.4 Análisis Nitrato de Cobre hidratado.

Compuesto:  $Cu(NO_3)_2 * XH_2O$   $X=2.5$  donde la molécula de agua = 18 g/mol

$$PM \text{ Cu}(NO_3)_2 = 187.555 + \left(\frac{18 \text{ g}}{\text{mol}} * 2.5\right) = 232.55$$

$$PM \text{ Cu}(NO_3)_2 * 2.5H_2O = 232.55 \text{ g/mol}$$

$$PM \text{ Cu} = 63.546 \text{ g/mol}$$

Se divide el  $PM \text{ Cu}(NO_3)_2 * 2.5H_2O$  entre el  $PM \text{ Cu}$ .

$$232.55 / 63.546 = 3.6595 \text{ g}$$

Entonces en 3.6595 g  $Cu(NO_3)_2 * 2.5H_2O$  hay 1g de Cu.

Se usa la ecuación de la Molaridad = (M)

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ litro de sol'n}}$$

$$n = \frac{\text{gramos}}{PM}$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{63.546 \text{ g/mol}} = .015736 \text{ moles de Cu}$$

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{.015736}{1 \text{ litro de sol'n}} = .015736 \text{ Moles de Cu}$$

Aplicando la fórmula de conversión de Molaridad a % en peso del soluto

$$\frac{(Molaridad) * (PM Soluta)}{10 (Densidad \text{ en gramos por mililitro de sol'n})} = \%$$

Considerando que la Densidad de la solución es 1

$$\frac{(.015736 \text{ Moles Pb}) * (63.546 \text{ g/mol})}{10 (1)} = .100377 \%$$

Si  $1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-4} \%$  entonces  $(.100377) * (1 \times 10^4) = 1003.77 \text{ ppm}$

Al Aforar  $3.6595 \text{ g Cu(NO}_3)_2 * 2.5 \text{H}_2\text{O}$  en un matraz de aforación de 1 litro habrá 1 g de Cu al cual le corresponde 1003.77 ppm de Cu.

III.2.5 Análisis Nitrato de Manganeso hidratado.

Compuesto:  $Mn(NO_3)_2 * XH_2O$  X=6

PM  $Mn(NO_3)_2 * XH_2O = 287.040 \text{ g/mol}$

PM Mn =  $54.938 \text{ g/mol}$

Se divide el PM  $Mn(NO_3)_2 * XH_2O$  entre el PM Mn.

$$287.040 / 54.938 = 5.22479 \text{g}$$

Entonces en  $5.22479 \text{ g Mn(NO}_3)_2 * XH_2O$  hay 1g de Mn.

Se usa la ecuación de la Molaridad = (M)

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{\text{moles de soluto}}{1 \text{ litro de sol'n}}$$

$$n = \frac{\text{gramos}}{PM}$$

$$n = \frac{1 \text{ g}}{54.938 \text{ g/mol}} = .0182023 \text{ moles de Mn}$$

$$(M) = \frac{n}{1 \text{ litro de sol'n}} = \frac{.0182023}{1 \text{ litro de sol'n}} = .0182023 \text{ Moles de Mn}$$

Aplicando la fórmula de conversión de Molaridad a % en peso del

$$\frac{(Molaridad) * (PM Soluta)}{10 (Densidad \text{ en gramos por mililitro de sol'n})} = \%$$

Considerando que la Densidad de la solución es 1

$$\frac{(.0182023 \text{ Moles de Mn}) * (54.938 \text{ g/mol})}{10 (1)} = .0999997 \%$$

Si  $1 \text{ ppm} = 1 \times 10^{-4} \%$  entonces  $(.0999997) * (1 \times 10^4) = 999.997 \text{ ppm}$

Al Aforar 5.22479 g  $Mn(NO_3)_2 \cdot XH_2O$  en un matraz de aforación de 1 litro habrá 1 g de Mn al cual le corresponde 999.997 ppm de Mn.

### III.2.6 Soluciones a diferentes concentraciones.

Para hacer las soluciones variando la concentración de los metales pesados se usó la ecuación de la Dilución la cual se muestra a continuación:

$$C1V1 = C2V2 \quad (4)$$

Donde:

C1= Concentración de la solución patrón.

V1= Volumen de la solución patrón.

C2 = Concentración que se quiere obtener.

V2= Volumen de la solución que se tiene que obtener para tener la concentración deseada.

Con ésta ecuación se obtienen concentraciones a diferentes ppm. En las tablas siguientes se muestran ejemplos donde se observan las concentraciones y volúmenes que se tiene que tener para hacer concentraciones a diferentes ppm [10].

Tabla 2 - Ejemplos de soluciones que se hicieron a concentraciones altas, usando la ecuación (4).

| 5000 ppm |           | 1000 ppm |          | 100 ppm |          | 10 ppm |         |
|----------|-----------|----------|----------|---------|----------|--------|---------|
| C1       | 10000 ppm | C1       | 5000 ppm | C1      | 1000 ppm | C1     | 100 ppm |
| V1       | 50 ml     | V1       | 20 ml    | V1      | 10 ml    | V1     | 10 ml   |
| C2       | 5000 ppm  | C2       | 1000 ppm | C2      | 100 ppm  | C2     | 10 ppm  |
| V2       | 100 ml    | V2       | 100 ml   | V2      | 100 ml   | V2     | 100 ml  |

Tabla 3 - Ejemplos de soluciones que se hicieron a concentraciones bajas, usando la ecuación (4).

| 1 ppm |        | .1 ppm |        | .01 ppm |         | .001 ppm |          |
|-------|--------|--------|--------|---------|---------|----------|----------|
| C1    | 10 ppm | C1     | 1 ppm  | C1      | .1 ppm  | C1       | .01 ppm  |
| V1    | 10 ml  | V1     | 10 ml  | V1      | 10 ml   | V1       | 10 ml    |
| C2    | 1 ppm  | C2     | .1 ppm | C2      | .01 ppm | C2       | .001 ppm |
| V2    | 100 ml | V2     | 100 ml | V2      | 100 ml  | V2       | 100      |

### III.2.7 Método de Mínimos cuadrados – Ecuación de ajuste.

Para estudiar el comportamiento de los datos obtenidos experimentalmente, constituidos por pares ordenados de números los cuales pueden ser representados en un plano cartesiano es necesario contar con una función analítica, que exprese el comportamiento de dichas variables.

El método de mínimos cuadrados se usó para encontrar la función que más se aproxime a los datos obtenidos. Como su nombre lo indica el método minimiza la suma de cuadrados de las diferencias, o residuos, entre los puntos generados por la función y los correspondientes datos [22].

## IV. EXPERIMENTO.

### IV.1 Caracterización del sensor UV.

Se caracterizaron 12 sensores de UV de los desarrollados en el INAOE, con la finalidad de escoger los mejores, se midió la respuesta de corriente, y se calculó la densidad de corriente y la sensibilidad. La figuras 10, 11, 12 muestra la respuesta del sensor elegido y lo compara con el sensor comercial FDS010, y se puede observar que el sensor desarrollado en el INAOE tiene mejor respuesta que el comercial.

#### IV.1.1 Medición Parámetros I-V en oscuridad.

Para empezar a caracterizar los sensores se midió primero su corriente característica en oscuridad la cual tiene que ser la de una unión PN de silicio, esto para verificar que los sensores estén en buen estado. El análisis se hizo para cada chip midiendo en conjunto los 4 diodos. En la figura 7 se ve el esquema de conexión que se usó para alimentar y medir la corriente del sensor de UV y en la figura 8 se ven las curvas I-V del sensor con mejor respuesta.

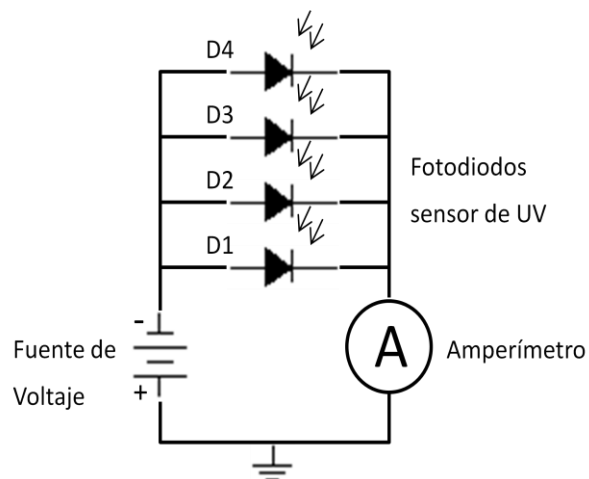


Figura 7 - - Esquema de conexión del sensor de UV y el Electrómetro.

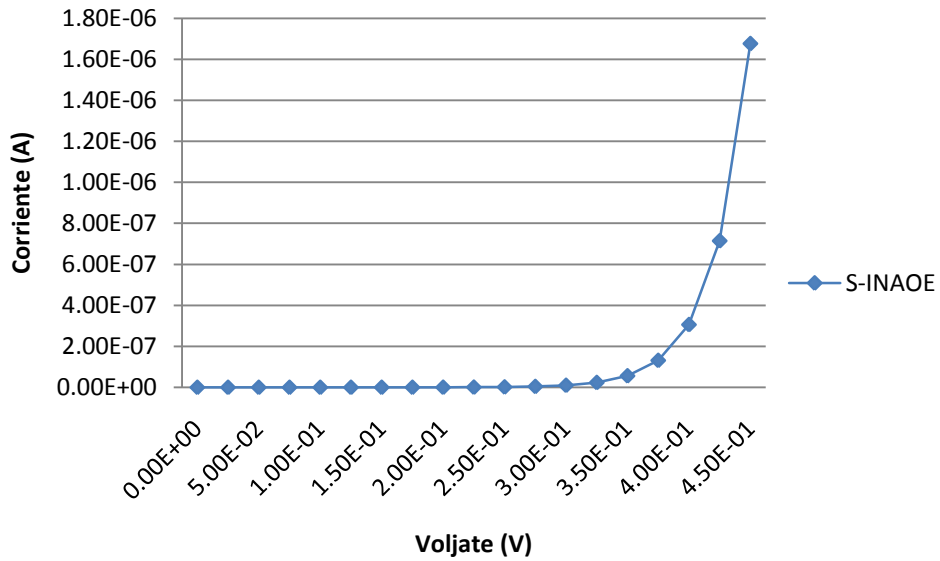


Figura 8 - Curvas I-V sensor de UV con el cual se trabajo.

#### IV.1.2 Medición de Corriente bajo excitación óptica.

Los sensores se conectaron de acuerdo a la figura 7 en polarización inversa a -10V. Para medir la corriente se usó el electrómetro Keithley 6517A y se iluminó haciendo un barrido de 200 a 800 nm con intervalos de 50 nm. En la figura 9 se ve el diagrama de bloques que se usó para medir la corriente bajo excitación óptica y en la figura 10 se ve la respuesta del sensor usando los 4 diodos y se compara con la respuesta del sensor comercial.

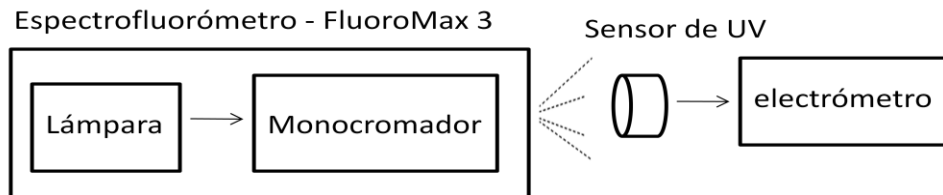


Figura 9 - Diagrama de bloques del sistema de medición que se usó para caracterizar los sensores de UV.

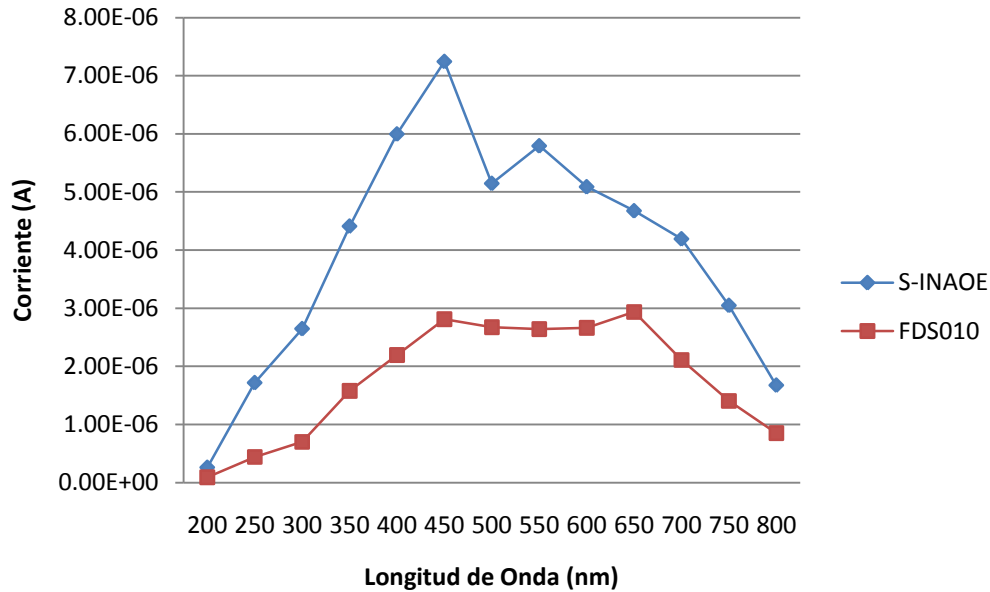


Figura 10 - Curvas de Corriente bajo excitación óptica.

#### IV.1.3 Densidad de corriente.

La densidad de corriente eléctrica se define como una magnitud vectorial que tiene unidades de corriente eléctrica por unidad de superficie. La expresión matemática es la siguiente:

$$J = \frac{I(A)}{A(cm^2)} \quad (5)$$

El área de los sensores usados es de  $0.0015 \text{ cm}^2$  por diodo, entonces el área activa del arreglo es  $.006 \text{ cm}^2$ , ya teniendo el área y la corriente usamos la ecuación (4) y podemos obtener la densidad de corriente, esta se comparó contra un sensor comercial el cual tiene un área activa de  $.01 \text{ cm}^2$ . En la figura 11 se observa una mayor densidad de corriente en el sensor desarrollado en el INAOE que el sensor comercial.

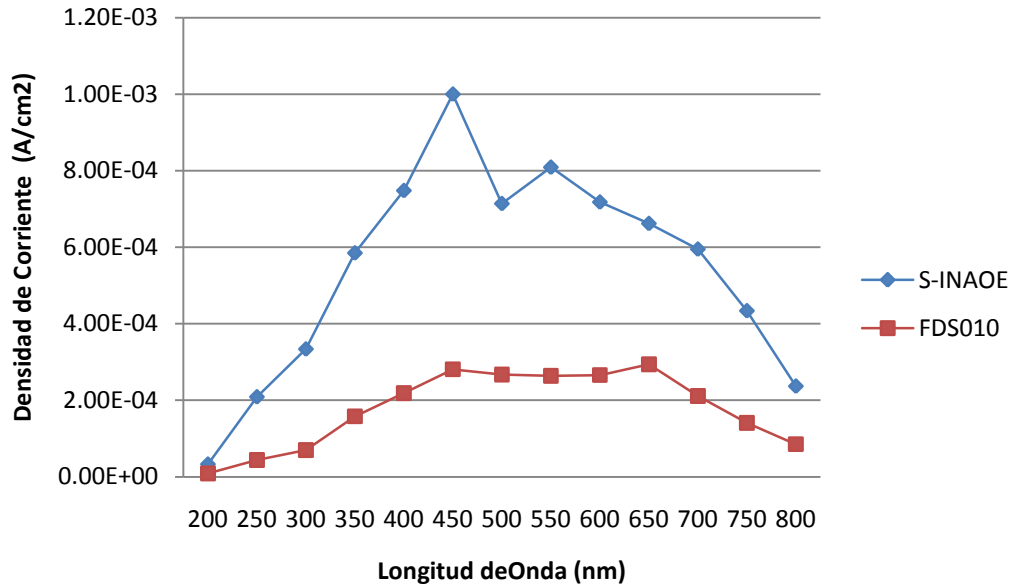


Figura 11 - Curvas de Densidad de Corriente.

#### IV.1.4 Sensibilidad (Responsividad).

La sensibilidad es el cociente entre la densidad de corriente  $J$  del sensor, sometida a una potencia óptica determinada  $P = \frac{W}{cm^2}$ , la expresión matemática es la siguiente:

$$R = \frac{J(A/cm^2)}{P(W/cm^2)} \quad (6)$$

Para obtener la sensibilidad, hay que obtener primero la potencia óptica y ésta se obtuvo usando el radiómetro IL400A. Una vez obtenida la potencia, de acuerdo a la ecuación (5) se obtuvo la sensibilidad la cual se muestra en la figura 12 donde se puede observar que el sensor desarrollado en el INAOE tiene una mayor sensibilidad que el sensor comercial.



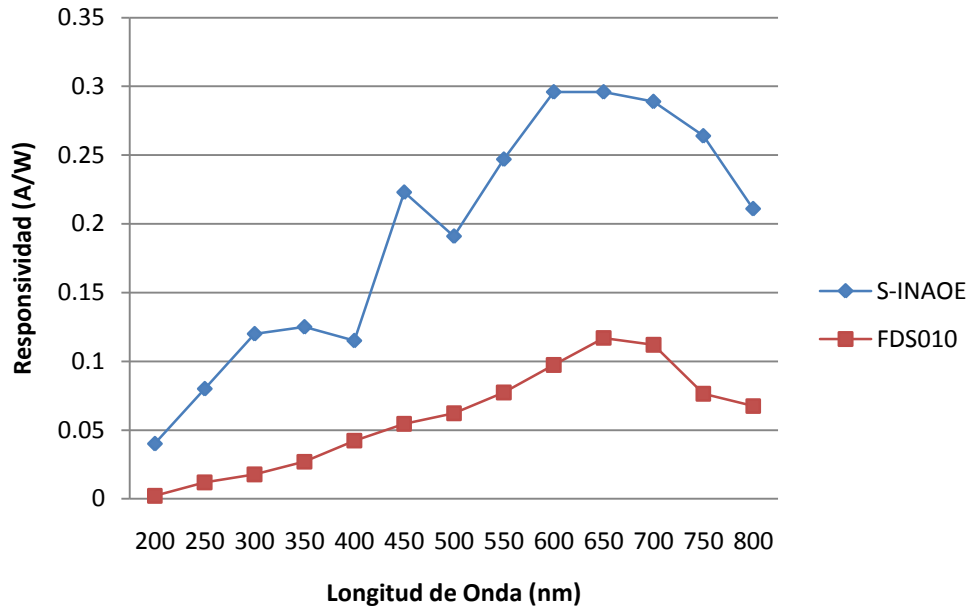


Figura 12 - Curvas de sensibilidad (Responsividad).

## IV.2 Detección de los metales pesados especificados.

### IV.2.1 Selección del rango de radiación.

Para hacer la detección de metales pesados se usó el rango del ultravioleta cercano, es decir de 200 a 400 nm. Esto se puede ver en la figura 13 donde se muestran las curvas de transmitancia relativa de dos metales pesados a diferentes concentraciones y se observa que de 200 a 240 nm las curvas no son separables y de 340 a 400 nm son casi iguales y están muy cercanas a 1, por lo cual el rango se limitó de 240 a 340 nm.

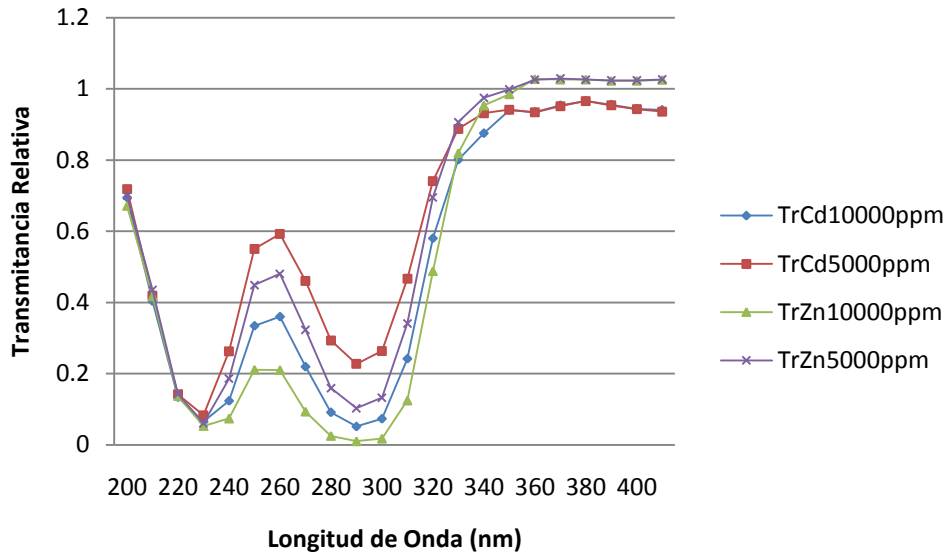


Figura 13 - Curvas de transmitancia Relativa de Cadmio y Zinc a 10000 y 5000 ppm. Donde se muestra que de 200 a 240 nm las curvas no son separables y de 340 a 400 nm son casi iguales y están muy cercanas a 1.

#### IV.2.2 Selección del arreglo experimental.

Se propusieron tres arreglos experimentales con la finalidad de ver que arreglo daba mejores resultados, estos se pueden ver en la figuras 14, 15 y 16.

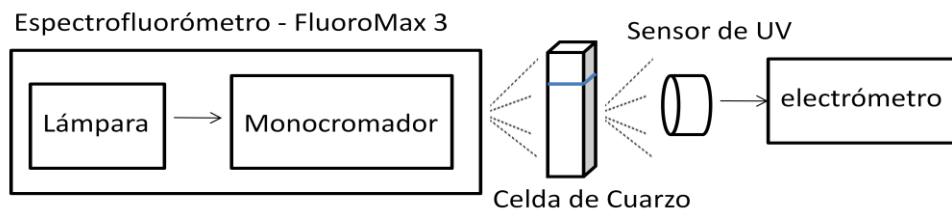


Figura 14 - Arreglo experimental sin filtros de UV.

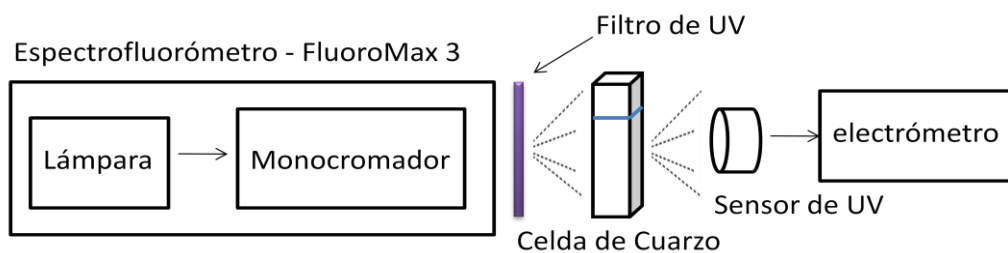


Figura 15 - Arreglo experimental con un filtro de UV. El filtro transmite en el rango de 200 a 400 nm.

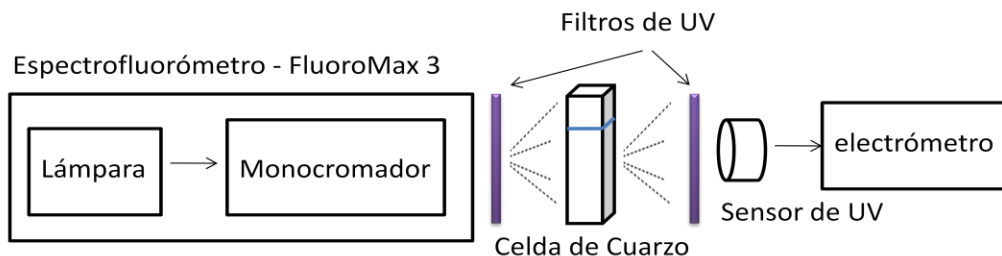


Figura 16 - Arreglo experimental con dos filtros de UV. El filtro transmite en el rango de 200 a 400 nm.

Los filtros tenían la intención de eliminar longitudes de onda no deseadas “de ruido” sin embargo se observó que el uso de los filtros de UV solo provoca una atenuación en las longitudes de onda emitidas y a su vez atenúa las corrientes medidas por el electrómetro, esto se muestra en las Figuras 17 y 18. Dado que los vectores de corriente solo disminuyen en magnitud, concluimos que no hay longitudes de ruido. Entonces el arreglo experimental sin filtro es el más adecuado, y como conviene trabajar con corrientes de mayor intensidad se tomó la decisión de usar este arreglo.

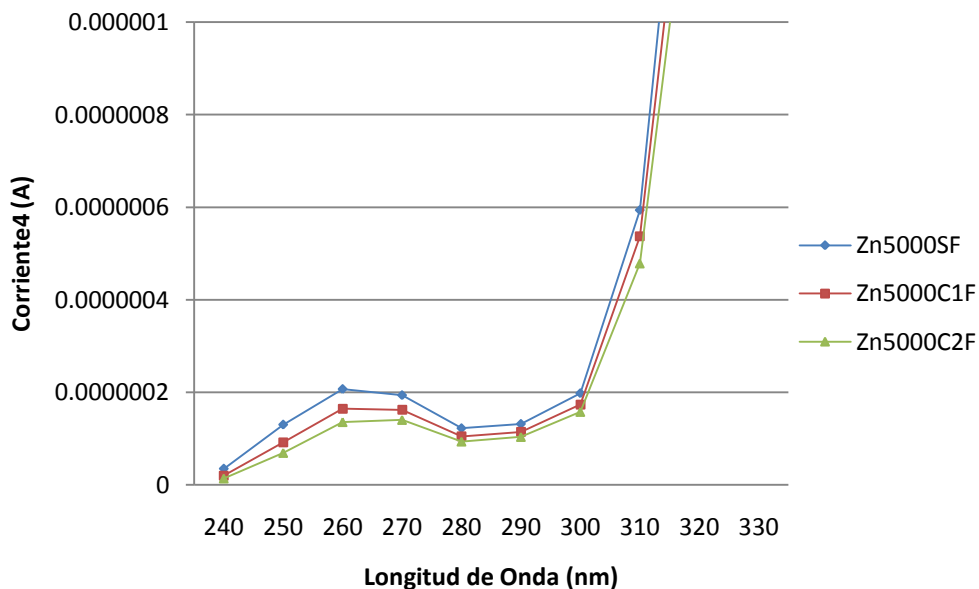


Figura 17 - Vectores de Corriente de la solución de 5000 ppm de cadmios medidos con los tres arreglos experimentales. SF, C1F, C2F indican sin filtro, con un filtro y con dos filtros respectivamente.

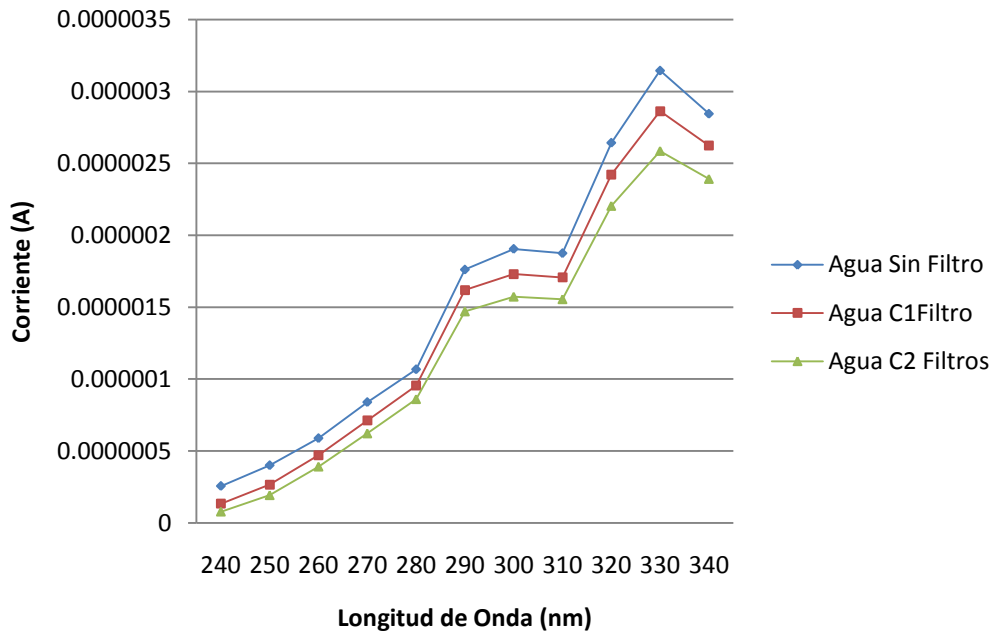


Figura 18 - Vectores de Corriente de Agua deionizada medidos con los tres arreglos experimentales. SF, C1F, C2F indican sin filtro, con un filtro y con dos filtros respectivamente.

#### IV.2.3 Procedimiento para hacer la detección de los metales pesados.

Usando el arreglo de la figura 14 en el vaso de cuarzo se pusieron las soluciones con los metales pesados así como el agua deionizada y se les hizo pasar luz con un barrido de 240 nm a 340 nm con un intervalo de 10 nm. Para cada solución se midió la corriente en cada longitud de onda. A continuación se especifica el método

- 1.-Se prende el electrómetro keithley 6517A y se deja que éste se estabilice mínimo una hora.
- 2.- Se limpia el vaso de cuarzo con acetona debido a que ésta quita los rastros de grasa y a su vez se evapora, no dejando ningún tipo de residuo. La limpieza se repite cada que se haga un cambio de solución.
- 3.- Cuando el electrómetro se estabilizó y el vaso de cuarzo está limpio y seco, se llena con agua deionizada y se hace la medición, obteniendo el vector de corriente del agua deionizada.
- 4.- Después de cada medición se limpia el vaso de cuarzo.

- 5.- Una vez que está limpio el vaso de cuarzo se llena con la solución a medir y se continúa con la medición, obteniendo el vector de corriente de la solución bajo prueba.
  - 6.- Se continuará cambiando de solución hasta que se midan todas las soluciones de los metales pesados a diferentes concentraciones. Repitiendo pasos 4 y 5.
  - 7.- Cuando se termina de medir todas las soluciones con los metales pesados a prueba, se repetirán estas mediciones dos veces más con la finalidad de obtener una verificación por triplicado y así asegurar que las mediciones son correctas.
  - 8.- Por último se vuelve a medir el vector de corriente del agua deionizada y se compara con el vector de corriente del agua deionizada ya medido esto se hace para comprobar que el arreglo está funcionando correctamente.
  - 9.- Con lo anterior se puede obtener la transmitancia relativa que es el resultado de hacer la división de la corriente de cada metal pesado a diferente concentración y la corriente del agua deionizada.
- El vector de transmitancia relativa nos da una curva característica para cada metal pesado a diferente concentración, un ejemplo se puede ver en la figura 19.

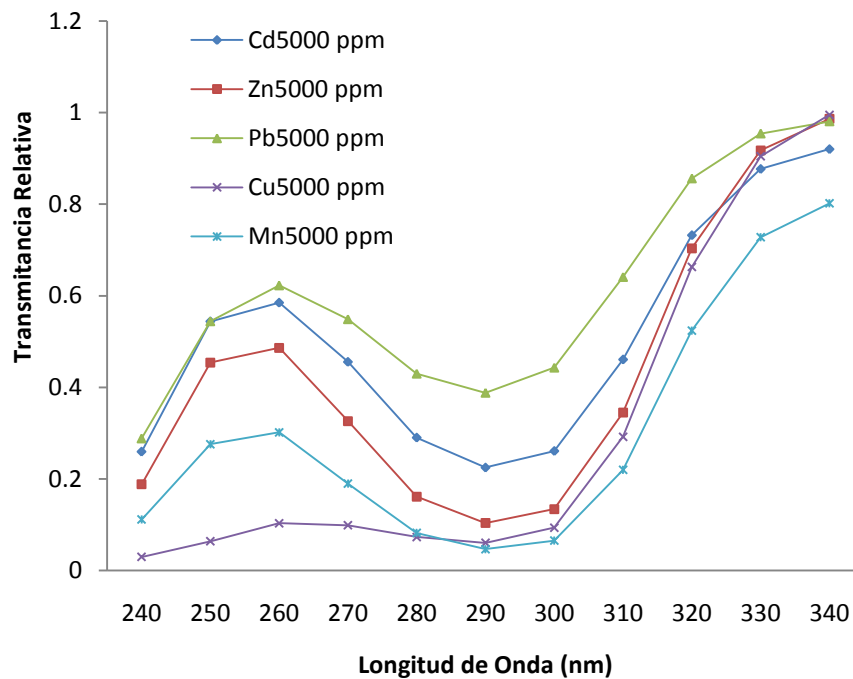


Figura 19 - Curvas Características de todos los metales usados a 5000 ppm.

## V. RESULTADOS.

### V.1 Repetibilidad de los resultados.

Para verificar la repetibilidad de las mediciones, cada vector de transmitancia relativa se midió tres veces. Con éstas mediciones se obtuvo la varianza y la desviación estándar. En la tabla 4 se muestra los promedios de las varianzas y las desviaciones estándar de diferentes vectores de transmitancia para los diferentes metales pesados, se observa que los datos varían nada o casi nada de una medición a otra por lo cual se puede decir que el arreglo experimental es preciso.

Tabla 4 - Promedio de las Varianzas de los metales pesados de la validación por triplicado.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 4.00E-04                | 2.00E-07     |
| 250                   | 1.60E-03                | 2.65E-06     |
| 260                   | 2.60E-03                | 6.64E-06     |
| 270                   | 1.60E-03                | 2.55E-06     |
| 280                   | 4.00E-04                | 1.60E-07     |
| 290                   | 2.00E-04                | 2.00E-08     |
| 300                   | 4.00E-04                | 1.30E-07     |
| 310                   | 1.40E-03                | 1.89E-06     |
| 320                   | 5.00E-03                | 2.50E-05     |
| 330                   | 4.60E-03                | 2.16E-05     |
| 340                   | 4.20E-03                | 1.76E-05     |

### V.2 Comparación de los Resultados a concentración constante.

En la Figuras de la 20 a la 26 se presentan las curvas de transmitancia relativa de los metales estudiados a la misma concentración y su desviación estándar y varianza. Se puede observar que todas las curvas características de cada metal pesado son separables a la vista, lo cual indica que ésta nos sirve para clasificar los metales pesados.

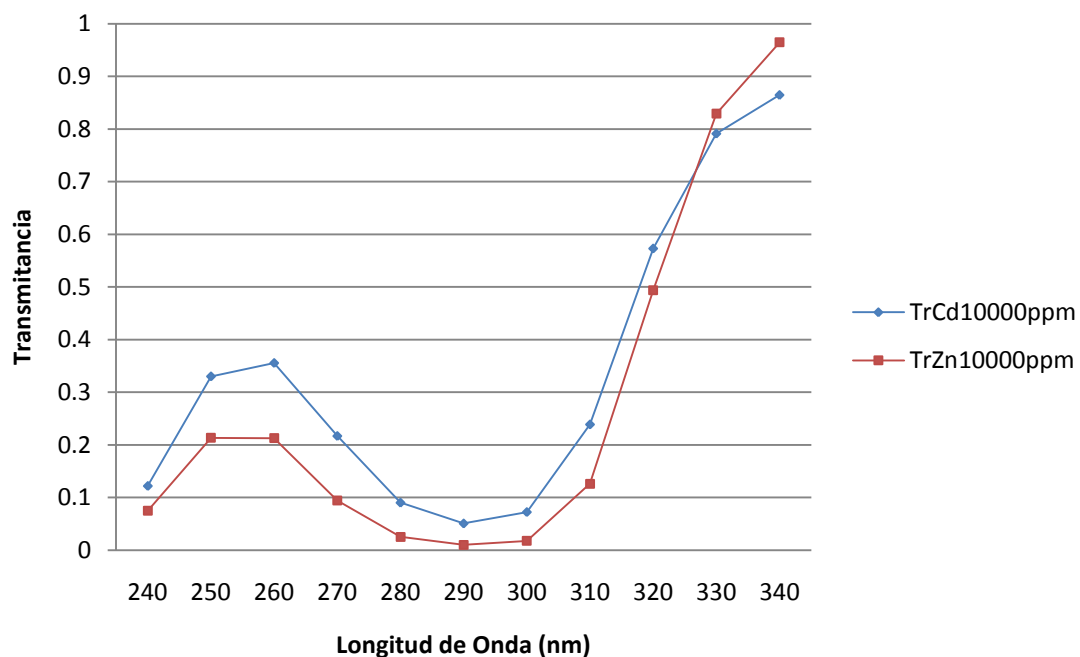


Figura 20 - Transmitancia relativa de cadmio y Zinc a 10000 ppm.

Tabla 5 - Desviación Estándar y Varianza de la transmitancia relativa del Cadmio y Zinc a 10000 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 3.35E-02                | 1.10E-03     |
| 250                   | 8.27E-02                | 6.80E-03     |
| 260                   | 1.01E-01                | 1.02E-02     |
| 270                   | 8.67E-02                | 7.50E-03     |
| 280                   | 4.59E-02                | 2.10E-03     |
| 290                   | 2.88E-02                | 8.00E-04     |
| 300                   | 3.88E-02                | 1.50E-03     |
| 310                   | 7.98E-02                | 6.40E-03     |
| 320                   | 5.60E-02                | 3.10E-03     |
| 330                   | 2.69E-02                | 7.00E-04     |
| 340                   | 7.08E-02                | 5.00E-03     |

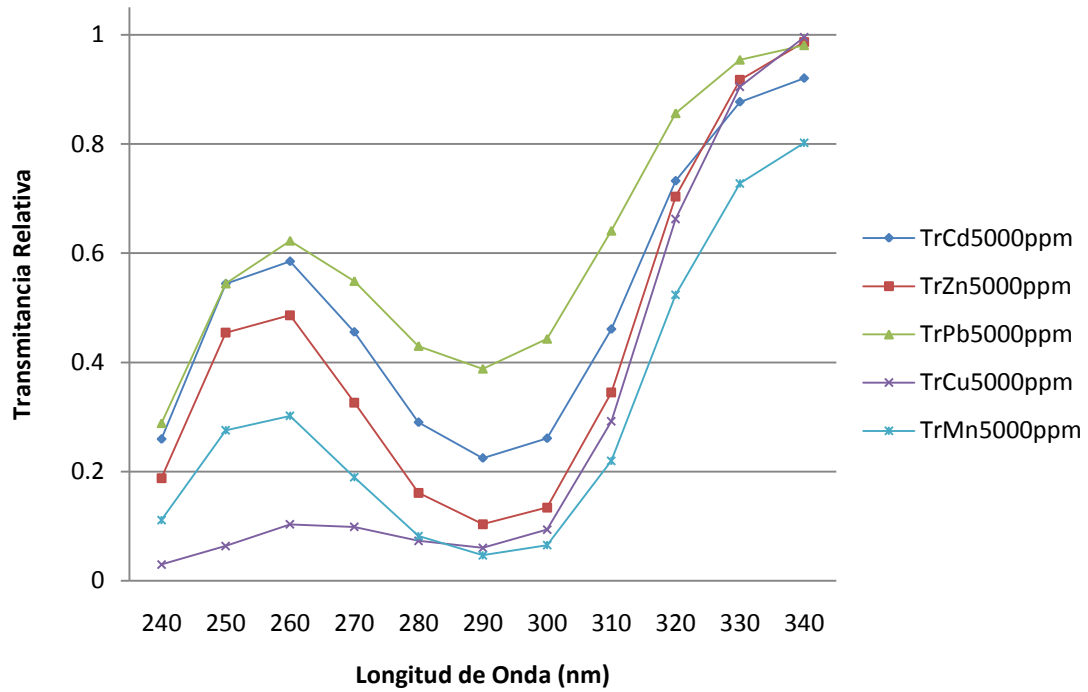


Figura 21 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 5000 ppm.

Tabla 6 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 5000 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 1.07E-01                | 1.13E-02     |
| 250                   | 2.06E-01                | 4.25E-02     |
| 260                   | 2.16E-01                | 4.67E-02     |
| 270                   | 1.85E-01                | 3.42E-02     |
| 280                   | 1.52E-01                | 2.30E-02     |
| 290                   | 1.43E-01                | 2.05E-02     |
| 300                   | 1.55E-01                | 2.41E-02     |
| 310                   | 1.65E-01                | 2.71E-02     |
| 320                   | 1.20E-01                | 1.44E-02     |
| 330                   | 8.75E-02                | 7.70E-03     |
| 340                   | 8.10E-02                | 6.60E-03     |



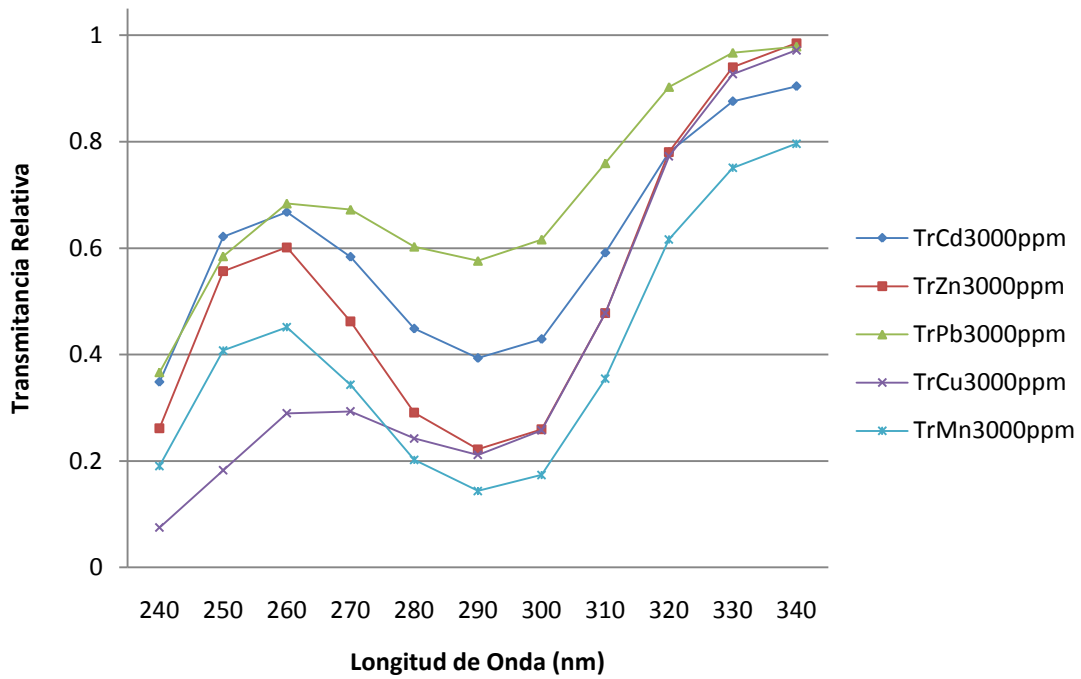


Figura 22 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 3000 ppm.

Tabla 7 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 3000 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 1.20E-01                | 1.44E-02     |
| 250                   | 1.80E-01                | 3.25E-02     |
| 260                   | 1.67E-01                | 2.78E-02     |
| 270                   | 1.59E-01                | 2.53E-02     |
| 280                   | 1.66E-01                | 2.76E-02     |
| 290                   | 1.75E-01                | 3.07E-02     |
| 300                   | 1.77E-01                | 3.12E-02     |
| 310                   | 1.52E-01                | 2.31E-02     |
| 320                   | 1.02E-01                | 1.03E-02     |
| 330                   | 8.57E-02                | 7.30E-03     |
| 340                   | 8.02E-02                | 6.40E-03     |

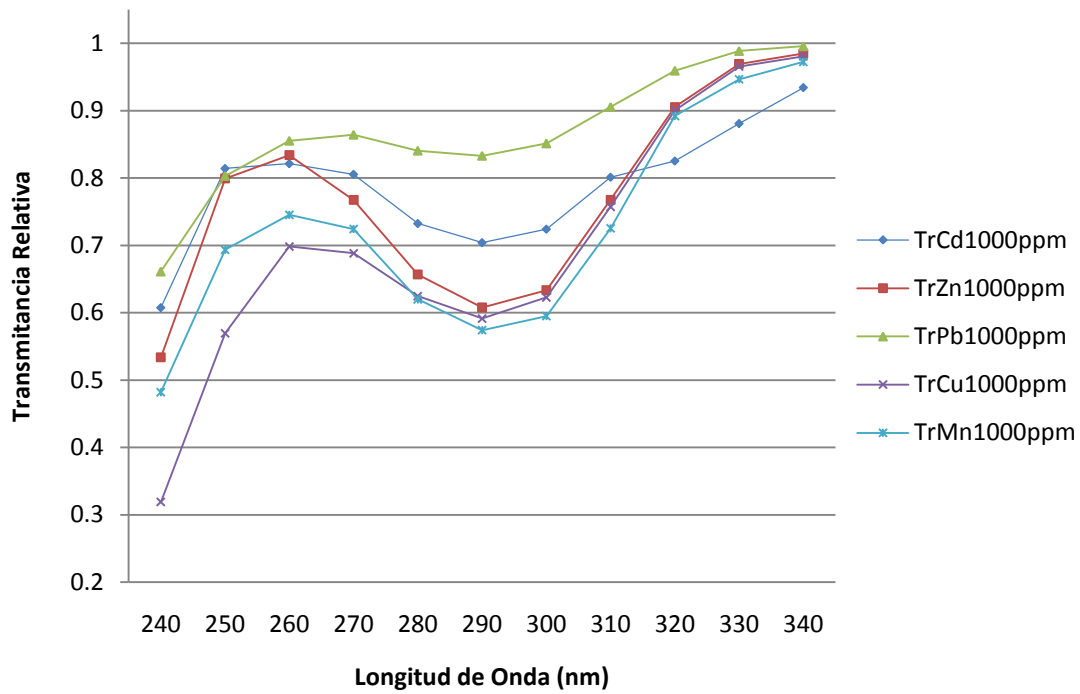


Figura 23 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 1000 ppm.

Tabla 8 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 1000 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 1.32E-01                | 1.74E-02     |
| 250                   | 1.05E-01                | 1.10E-02     |
| 260                   | 6.63E-02                | 4.40E-03     |
| 270                   | 6.88E-02                | 4.70E-03     |
| 280                   | 9.31E-02                | 8.70E-03     |
| 290                   | 1.08E-01                | 1.17E-02     |
| 300                   | 1.05E-01                | 1.10E-02     |
| 310                   | 6.93E-02                | 4.80E-03     |
| 320                   | 3.04E-02                | 9.00E-04     |
| 330                   | 6.53E-02                | 4.30E-03     |
| 340                   | 2.35E-02                | 6.00E-04     |

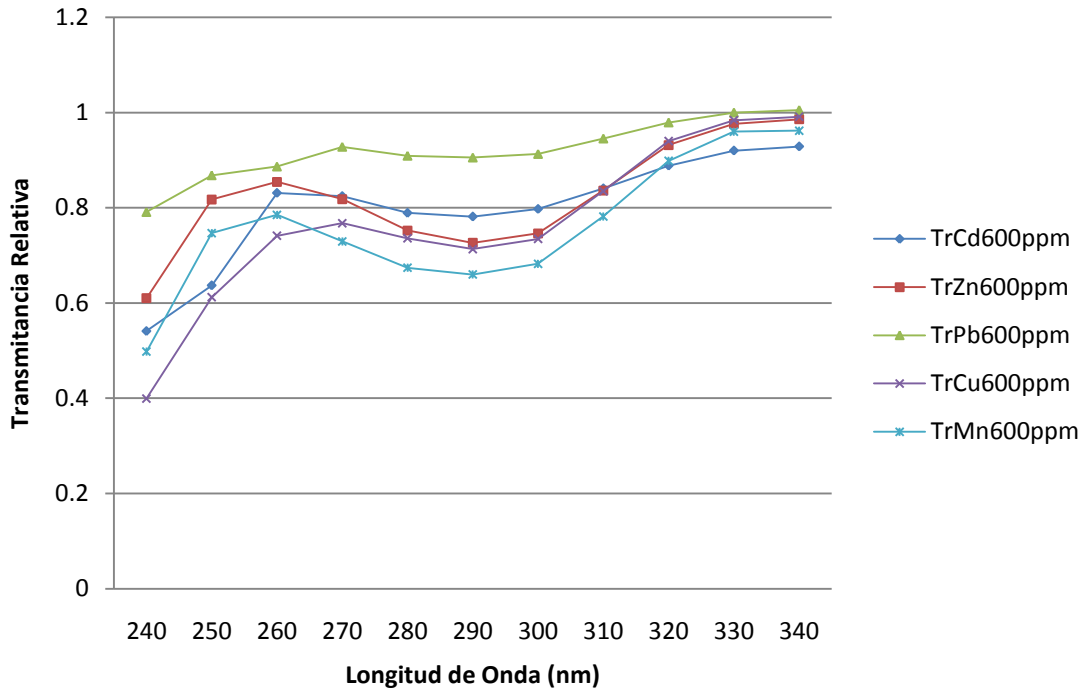


Figura 24 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 600 ppm.

Tabla 9 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados a 600 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 1.48E-01                | 2.20E-02     |
| 250                   | 1.38E-01                | 1.90E-02     |
| 260                   | 5.74E-02                | 3.30E-03     |
| 270                   | 7.49E-02                | 5.60E-03     |
| 280                   | 8.73E-02                | 7.60E-03     |
| 290                   | 9.34E-02                | 8.70E-03     |
| 300                   | 8.75E-02                | 7.70E-03     |
| 310                   | 5.96E-02                | 3.60E-03     |
| 320                   | 3.61E-02                | 1.30E-03     |
| 330                   | 1.37E-01                | 1.86E-02     |
| 340                   | 3.01E-02                | 9.00E-04     |

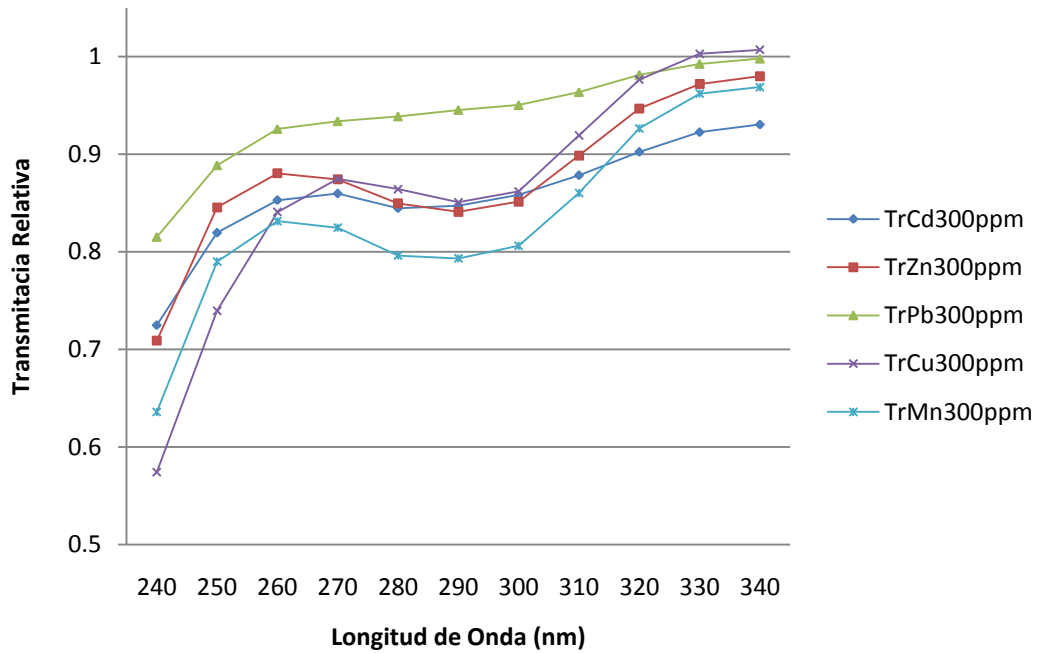


Figura 25 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 300 ppm.

Tabla 10 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 300 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 3.29E-01                | 1.08E-01     |
| 250                   | 5.63E-02                | 3.20E-03     |
| 260                   | 3.81E-02                | 1.40E-03     |
| 270                   | 3.94E-02                | 1.60E-03     |
| 280                   | 5.15E-02                | 2.70E-03     |
| 290                   | 5.54E-02                | 3.10E-03     |
| 300                   | 5.24E-02                | 2.80E-03     |
| 310                   | 4.00E-02                | 1.60E-03     |
| 320                   | 3.34E-02                | 1.10E-03     |
| 330                   | 3.13E-02                | 1.00E-03     |
| 340                   | 3.00E-02                | 9.00E-04     |

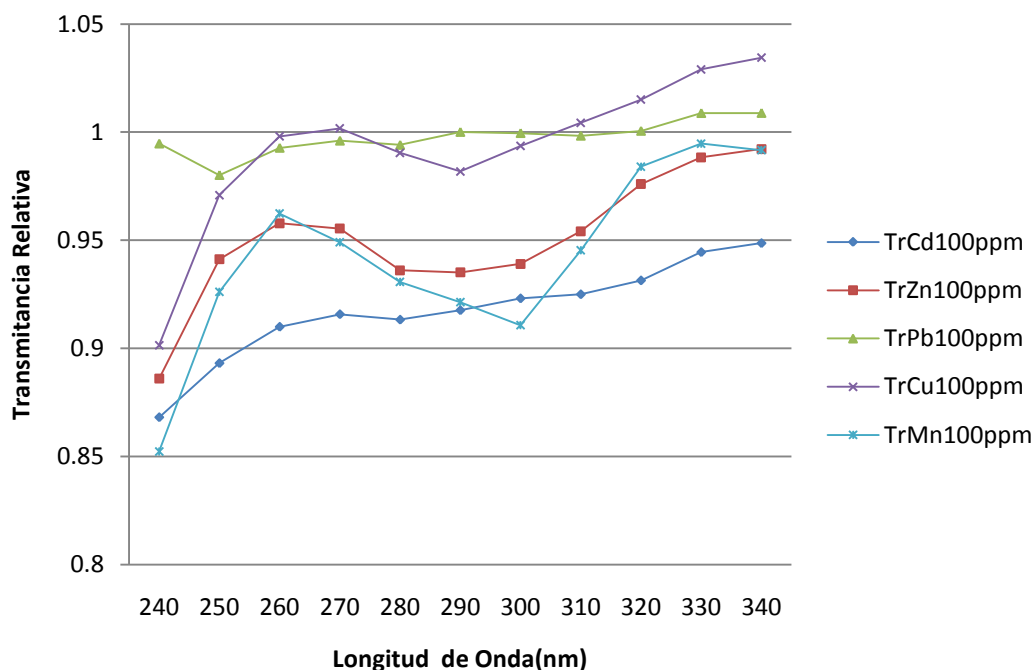


Figura 26 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 100 ppm.

Tabla 11 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 100 ppm.

| Longitud de Onda (nm) | Desviación Estándar Tr. | Varianza Tr. |
|-----------------------|-------------------------|--------------|
| 240                   | 4.11E-01                | 1.69E-01     |
| 250                   | 3.51E-02                | 1.20E-03     |
| 260                   | 3.52E-02                | 1.20E-03     |
| 270                   | 3.56E-02                | 1.30E-03     |
| 280                   | 3.69E-02                | 1.40E-03     |
| 290                   | 3.74E-02                | 1.40E-03     |
| 300                   | 4.09E-02                | 1.70E-03     |
| 310                   | 3.45E-02                | 1.20E-03     |
| 320                   | 3.18E-02                | 1.00E-03     |
| 330                   | 3.13E-02                | 1.00E-03     |
| 340                   | 3.13E-02                | 1.00E-03     |

En las figuras anteriores se observa que las curvas de transmitancia relativa de cada metal pesado varían de un metal a otro, pero lo que no varía es el orden de cómo están éstas representadas en las diferentes figuras. Esto se puede explicar a través de que a cada

solución de metales pesados tiene una concentración diferente de moles de soluto, entonces mientras más moles de soluto tenga la solución, más luz absorberá y esta característica se ve representada en las gráficas. También se observó que en las longitudes de 250, 270, 280, 290 y 300 es donde hay una mayor separación entre las curvas de transmitancia relativa de un metal pesado con otro.

### V.3 Comparación de los resultados a diferentes concentraciones.

En las figuras de la 27 a la 31 se presentan las curvas de transmitancia relativa de cada metal pesado a diferentes concentraciones con la finalidad que se pueda comparar de una concentración a otra.

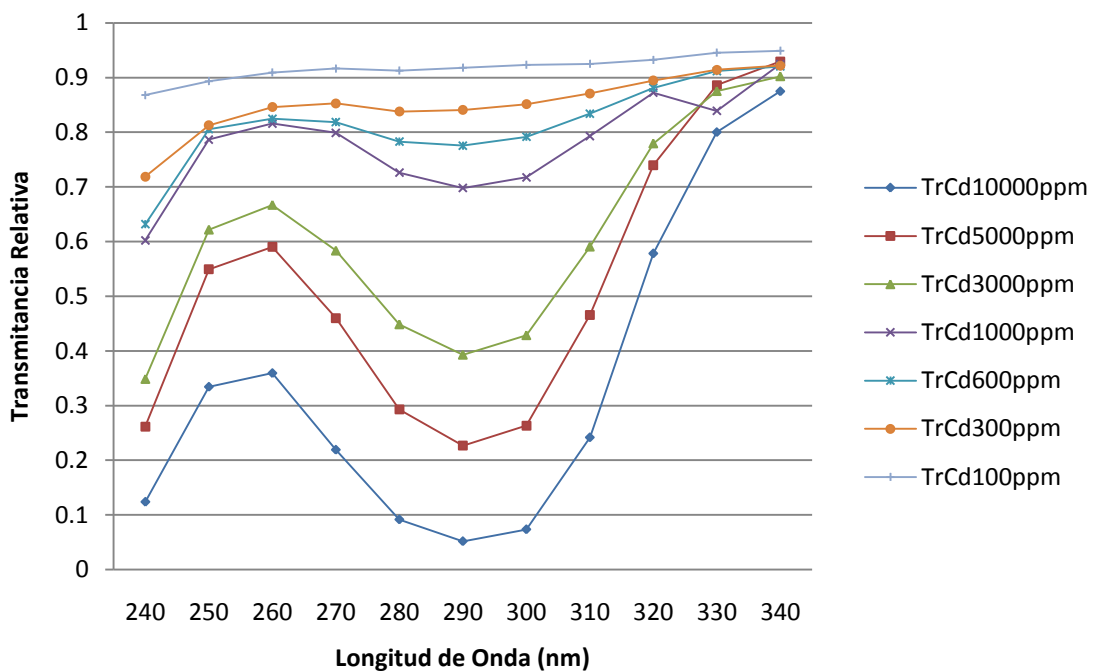


Figura 27 -- Transmitancia relativa del Cadmio a diferentes concentraciones.

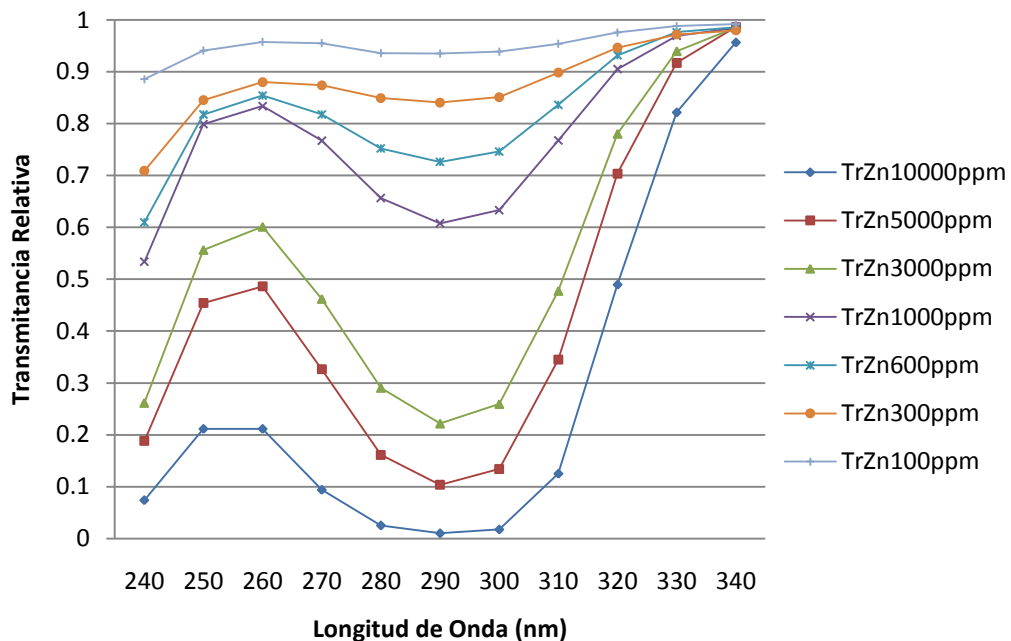


Figura 28 - Transmitancia relativa del Zinc a diferentes concentraciones.

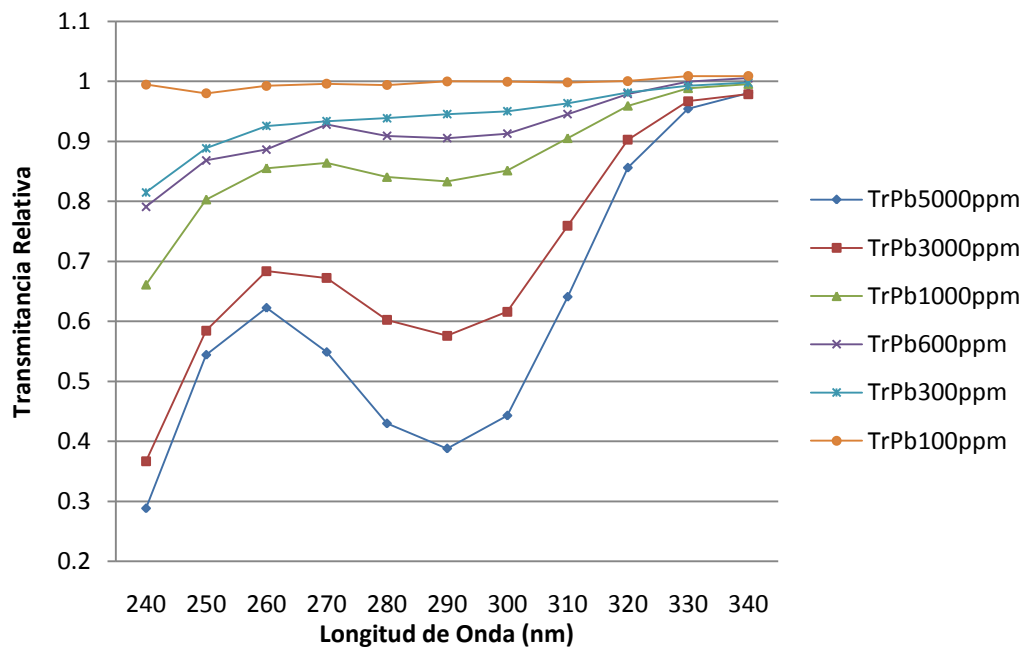


Figura 29 - Transmitancia relativa del Plomo a diferentes concentraciones.

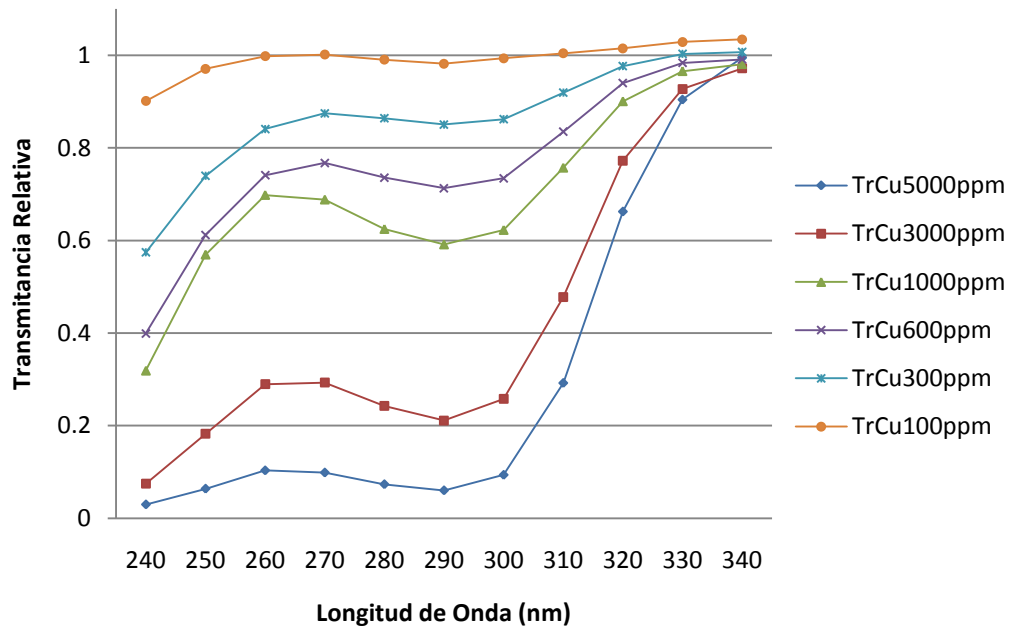


Figura 30 - Transmitancia relativa del Cobre a diferentes concentraciones.

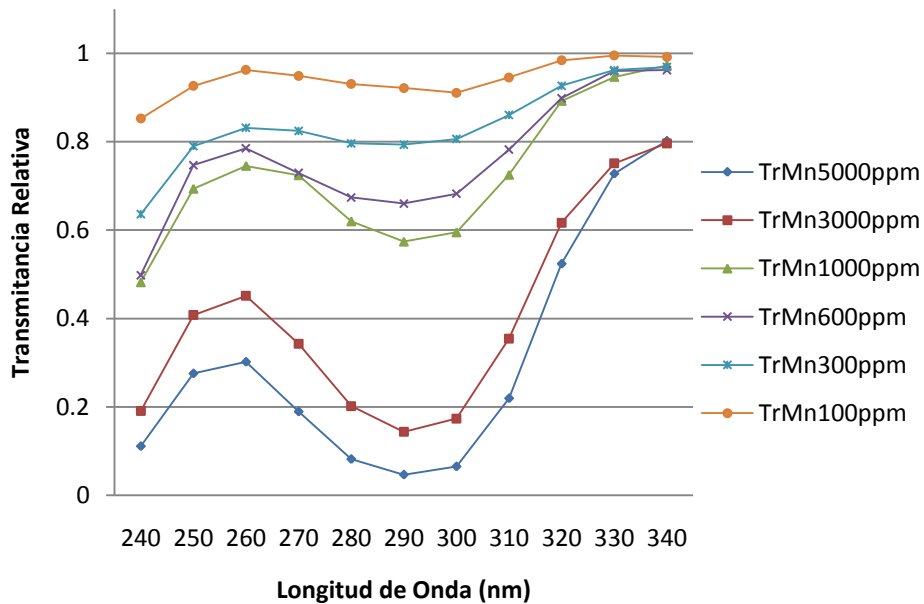


Figura 31 - Transmitancia relativa del Manganeso a diferentes concentraciones.

En las figuras anteriores se observa que a mayores concentraciones de metal pesado la transmitancia relativa tiende a 0 y cuando hay menos concentraciones las curvas tienden a 1, siendo 1 la referencia del agua pura o deionizada. También se observa que a mayores concentraciones la respuesta de la transmitancia empieza a parecerse a una línea recta.



#### V.4 Obtención de las características de las soluciones a partir de los resultados experimentales.

Se analizaron las curvas características de cada metal pesado a diferentes concentraciones y se observó que si se grafica el vector de transmitancia relativa versus la concentración, a una longitud de onda, todos los metales analizados tienen un comportamiento muy parecido, y se puede ajustar por una ecuación de la forma:

$$Y = B2*X^2 + B1*X + A$$

Por ejemplo, la figura 32 muestra la transmitancia relativa de las soluciones con diferentes concentraciones de cadmio y su curva de aproximación o ajuste, la cual sus parámetros se muestran en la tabla 12. Siendo  $R^2$  el coeficiente de correlación.

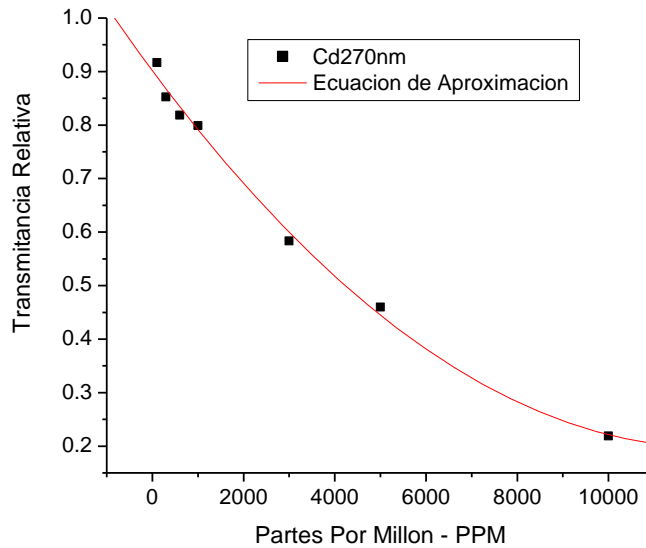


Figura 32 - Ejemplo de los datos experimentales de cadmio a 270 nm. para diferentes concentraciones y la curva de ajuste.

Tabla 12 - Parámetros de la ecuación de aproximación del ejemplo de la figura 32.

| Cadmio 270 nm |           |          |
|---------------|-----------|----------|
| Parámetro     | Valor     | Error    |
| A             | 0.9015    | 0.01268  |
| B1            | -1.15E-04 | 8.69E-06 |
| B2            | 4.67E-09  | 8.56E-10 |
| $R^2$         | 0.99555   |          |

En la tablas 13 y 14 se muestran los parámetros de las ecuaciones de aproximación de los diferentes metales pesados analizados para las longitudes de 250, 270, 280, 290 y 300 nm.

Tabla 13 - Parámetros de las Ecuaciones de ajuste de Cadmio, Zinc y Plomo.

| Cadmio 250 nm  |           |          | Zinc 250 nm    |           |          | Plomo 250 nm   |           |          |
|----------------|-----------|----------|----------------|-----------|----------|----------------|-----------|----------|
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    |
| A              | 0.86343   | 0.0174   | A              | 0.91329   | 0.02025  | A              | 0.98565   | 0.01533  |
| B1             | -8.18E-05 | 1.19E-05 | B1             | -1.26E-04 | 1.39E-05 | B1             | -2.13E-04 | 2.10E-05 |
| B2             | 2.92E-09  | 1.17E-09 | B2             | 5.62E-09  | 1.37E-09 | B2             | 2.51E-08  | 4.08E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.98586   |          | R <sup>2</sup> | 0.98947   |          | R <sup>2</sup> | 0.99192   |          |
| Cadmio 270 nm  |           |          | Zinc 270 nm    |           |          | Plomo 270 nm   |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    |
| A              | 0.9015    | 0.01268  | A              | 0.93908   | 0.01847  | A              | 1.00141   | 0.01268  |
| B1             | -1.15E-04 | 8.69E-06 | B1             | -1.75E-04 | 1.27E-05 | B1             | -1.43E-04 | 1.74E-05 |
| B2             | 4.67E-09  | 8.56E-10 | B2             | 9.08E-09  | 1.25E-09 | B2             | 1.05E-08  | 3.37E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99555   |          | R <sup>2</sup> | 0.9942    |          | R <sup>2</sup> | 0.99428   |          |
| Cadmio 280 nm  |           |          | Zinc 280 nm    |           |          | Plomo 280 nm   |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    |
| A              | 0.89667   | 0.01473  | A              | 0.91223   | 0.02894  | A              | 0.99552   | 0.01592  |
| B1             | -1.70E-04 | 1.01E-05 | B1             | -2.35E-04 | 1.98E-05 | B1             | -1.45E-04 | 2.18E-05 |
| B2             | 9.00E-09  | 9.94E-10 | B2             | 1.47E-08  | 1.95E-09 | B2             | 6.59E-09  | 4.24E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99597   |          | R <sup>2</sup> | 0.98854   |          | R <sup>2</sup> | 0.99413   |          |
| Cadmio 290 nm  |           |          | Zinc 290 nm    |           |          | Plomo 290 nm   |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    |
| A              | 0.9025    | 0.01666  | A              | 0.90221   | 0.0366   | A              | 1.01123   | 0.01078  |
| B1             | -1.96E-04 | 1.14E-05 | B1             | -2.59E-04 | 2.51E-05 | B1             | -1.81E-04 | 1.48E-05 |
| B2             | 1.12E-08  | 1.12E-09 | B2             | 1.70E-08  | 2.47E-09 | B2             | 1.14E-08  | 2.87E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99555   |          | R <sup>2</sup> | 0.983     |          | R <sup>2</sup> | 0.9978    |          |
| Cadmio 300 nm  |           |          | Zinc 300 nm    |           |          | Plomo 300 nm   |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro      | Valor     | Error    |
| A              | 0.90995   | 0.01484  | A              | 0.91239   | 0.03267  | A              | 1.01297   | 0.00783  |
| B1             | -1.85E-04 | 1.02E-05 | B1             | -2.48E-04 | 2.24E-05 | B1             | -1.70E-04 | 1.07E-05 |
| B2             | 1.01E-08  | 1.00E-09 | B2             | 1.59E-08  | 2.20E-09 | B2             | 1.14E-08  | 2.08E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99628   |          | R <sup>2</sup> | 0.98608   |          | R <sup>2</sup> | 0.99862   |          |

Tabla 14 - Parámetros de las Ecuaciones de ajuste de Cobre y Manganeso.

| Cobre 250 nm   |           |          | Manganeso 250 nm |           |          |
|----------------|-----------|----------|------------------|-----------|----------|
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro        | Valor     | Error    |
| A              | 0.9032    | 0.06107  | A                | 0.90423   | 0.02711  |
| B1             | -3.82E-04 | 8.36E-05 | B1               | -2.37E-04 | 3.71E-05 |
| B2             | 4.32E-08  | 1.63E-08 | B2               | 2.24E-08  | 7.22E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.96459   |          | R <sup>2</sup>   | 0.98699   |          |
| Cobre 270 nm   |           |          | Manganeso 270 nm |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro        | Valor     | Error    |
| A              | 0.98845   | 0.02672  | A                | 0.93731   | 0.03142  |
| B1             | -3.30E-04 | 3.66E-05 | B1               | -2.73E-04 | 4.30E-05 |
| B2             | 3.06E-08  | 7.11E-09 | B2               | 2.46E-08  | 8.36E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99357   |          | R <sup>2</sup>   | 0.98766   |          |
| Cobre 280 nm   |           |          | Manganeso 280 nm |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro        | Valor     | Error    |
| A              | 0.97074   | 0.03236  | A                | 0.92583   | 0.02756  |
| B1             | -3.64E-04 | 4.43E-05 | B1               | -3.60E-04 | 3.77E-05 |
| B2             | 3.73E-08  | 8.61E-09 | B2               | 3.84E-08  | 7.34E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.99085   |          | R <sup>2</sup>   | 0.99267   |          |
| Cobre 290 nm   |           |          | Manganeso 290 nm |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro        | Valor     | Error    |
| A              | 0.95527   | 0.03806  | A                | 0.92604   | 0.0223   |
| B1             | -3.81E-04 | 5.21E-05 | B1               | -4.01E-04 | 3.05E-05 |
| B2             | 4.09E-08  | 1.01E-08 | B2               | 4.52E-08  | 5.94E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.98744   |          | R <sup>2</sup>   | 0.99564   |          |
| Cobre 300 nm   |           |          | Manganeso 300 nm |           |          |
| Parámetro      | Valor     | Error    | Parámetro        | Valor     | Error    |
| A              | 0.97575   | 0.03408  | A                | 0.92672   | 0.01519  |
| B1             | -3.65E-04 | 4.67E-05 | B1               | -3.78E-04 | 2.08E-05 |
| B2             | 3.81E-08  | 9.07E-09 | B2               | 4.12E-08  | 4.04E-09 |
| R <sup>2</sup> | 0.98952   |          | R <sup>2</sup>   | 0.99787   |          |

## V.5 Experimento de clasificación de Cd, Zn Pb, Cu y Mn.

Se usaron las ecuaciones de aproximación para extrapolar a diferentes concentraciones para cada metal pesado desde 100 ppm hasta 10,000 ppm con intervalos de 10 ppm, en las longitudes de 250, 270, 280, 290 y 300 nm. Como ya se comentó antes en estas longitudes es donde hay una mayor variación entre un metal pesado y otro. Se hizo un experimento de 11 pruebas, cada prueba constaba de 1 solución “desconocida” con 1 metal pesado a diferentes partes por millón. Por comparación con los datos obtenidos se tenía que obtener el tipo y la cantidad de metal pesado en la solución.

Para clasificar cada metal pesado y decir cuántas ppm tiene, se compararon el vector de transmitancia relativa de las longitudes de 250, 270, 280, 290 y 300 nm de la solución X, o experimental, con los vectores de la base de datos obtenidos. El vector de la base de datos que tenga un menor error al compararse con el vector de la solución X es el que nos va a decir que tipo de metal pesado es y cuál es su concentración.

### V.5.1 Ejemplo 1:

Se mide la solución X1 y nos da una vector de transmitancia relativa el cual se muestra en la tabla 15.

Tabla 15 - Vector de transmitancia Relativa de la solución X1.

| $\lambda$ (nm) | Solución X1 |
|----------------|-------------|
| 250            | 0.69432     |
| 270            | 0.72446     |
| 280            | 0.62009     |
| 290            | 0.57371     |
| 300            | 0.59481     |

En la tabla 16 se compara el vector de la solución X1 con los vectores de la base de datos. Los vectores de la base de datos que se incluyeron en la comparación son lo que tienen algún parecido con el vector de la solución X1. Se observa que el vector de manganeso de 990 ppm es el que más concuerda con los resultados obtenidos de la solución X1. La

solución X1 tiene en realidad 1000 ppm de manganeso, por consiguiente se obtuvo una buena clasificación y para éste caso en particular un error relativo de .01

Tabla 16 - Tabla de comparación del vector de la solución X1 con los vectores de la base de datos.

| <i>Cadmio</i>    |          |          |                 |             |
|------------------|----------|----------|-----------------|-------------|
| $\lambda$ (nm)   | 2270 ppm | 2260 ppm | 2250 ppm        | Solución X1 |
| 250              | 0.692789 | 0.693475 | 0.694161        | 0.69432     |
| 270              | 0.665239 | 0.666174 | 0.667111        | 0.72446     |
| 280              | 0.556799 | 0.558093 | 0.559388        | 0.62009     |
| 290              | 0.514422 | 0.515879 | 0.517339        | 0.57371     |
| 300              | 0.542871 | 0.544259 | 0.545649        | 0.59481     |
| <i>Zinc</i>      |          |          |                 |             |
| $\lambda$ (nm)   | 1871 ppm | 1870 ppm | 1869 ppm        | Solución X1 |
| 250              | 0.696332 | 0.697381 | 0.698431        | 0.69432     |
| 270              | 0.642467 | 0.643875 | 0.64528         | 0.72446     |
| 280              | 0.522849 | 0.524646 | 0.526445        | 0.62009     |
| 290              | 0.476390 | 0.478336 | 0.480286        | 0.57371     |
| 300              | 0.503158 | 0.505037 | 0.506919        | 0.59481     |
| <i>Plomo</i>     |          |          |                 |             |
| $\lambda$ (nm)   | 1711 ppm | 1710 ppm | 1709 ppm        | Solución X1 |
| 250              | 0.693893 | 0.69516  | 0.696434        | 0.69432     |
| 270              | 0.787418 | 0.788482 | 0.789548        | 0.72446     |
| 280              | 0.765539 | 0.766764 | 0.767991        | 0.62009     |
| 290              | 0.733648 | 0.735066 | 0.736487        | 0.57371     |
| 300              | 0.753691 | 0.755004 | 0.756320        | 0.59481     |
| <i>Cobre</i>     |          |          |                 |             |
| $\lambda$ (nm)   | 600 ppm  | 590 ppm  | 580 ppm         | Solución X1 |
| 250              | 0.689741 | 0.693043 | 0.696354        | 0.69432     |
| 270              | 0.801672 | 0.804605 | 0.807543        | 0.72446     |
| 280              | 0.765712 | 0.768909 | 0.772114        | 0.62009     |
| 290              | 0.741246 | 0.744572 | 0.747906        | 0.57371     |
| 300              | 0.770736 | 0.773928 | 0.777128        | 0.59481     |
| <i>Manganeso</i> |          |          |                 |             |
| $\lambda$ (nm)   | 1010 ppm | 1000 ppm | <b>990 ppm</b>  | Solución X1 |
| 250              | 0.687306 | 0.689230 | <b>0.691158</b> | 0.69432     |
| 270              | 0.686893 | 0.689126 | <b>0.691365</b> | 0.72446     |
| 280              | 0.601275 | 0.604105 | <b>0.606942</b> | 0.61009     |
| 290              | 0.567177 | 0.570278 | <b>0.573389</b> | 0.57371     |
| 300              | 0.587291 | 0.590240 | <b>0.593198</b> | 0.59481     |

V.5.2 Ejemplo 2:

Se mide la solución X2 y nos da una vector de transmitancia relativa el cual se muestra en la tabla 17.

Tabla 17 - Vector de transmitancia relativa de la solución X2.

| $\lambda$ (nm) | Solución X2 |
|----------------|-------------|
| 250            | 0.54652     |
| 270            | 0.54989     |
| 280            | 0.42983     |
| 290            | 0.38853     |
| 300            | 0.44333     |

En la tabla 18 se compara el vector de la solución X2 con los vectores de la base de datos. Se observa que el vector de plomo de 5000 ppm es el que más se ajusta o concuerda con el resultado obtenido de la solución X2. La solución X2 tiene en realidad 5000 ppm de plomo, por consiguiente se obtuvo una buena clasificación y un error relativo de 0.

Tabla 18 - Tabla de comparación del vector de la solución X2 con los vectores de la base de datos.

| <i>Cadmio</i>  |          |          |          | Solución X2 |
|----------------|----------|----------|----------|-------------|
| $\lambda$ (nm) | 4670 ppm | 4660 ppm | 4650 ppm |             |
| 250            | 0.545139 | 0.545684 | 0.546230 | 0.54652     |
| 270            | 0.467742 | 0.468454 | 0.469166 | 0.54989     |
| 280            | 0.298334 | 0.299196 | 0.300060 | 0.42983     |
| 290            | 0.229278 | 0.230199 | 0.231123 | 0.38853     |
| 300            | 0.268514 | 0.269415 | 0.270318 | 0.44333     |
| <i>Zinc</i>    |          |          |          | Solución X2 |
| $\lambda$ (nm) | 3470 ppm | 3460 ppm | 3450 ppm |             |
| 250            | 0.543833 | 0.544703 | 0.545574 | 0.54652     |
| 270            | 0.441718 | 0.442837 | 0.443958 | 0.54989     |

|                  |                 |          |          |             |
|------------------|-----------------|----------|----------|-------------|
| 280              | 0.274596        | 0.275925 | 0.277257 | 0.42983     |
| 290              | 0.210291        | 0.211696 | 0.213103 | 0.38853     |
| 300              | 0.244825        | 0.246198 | 0.247575 | 0.44333     |
| <i>Plomo</i>     |                 |          |          |             |
| $\lambda$ (nm)   | <b>5000 ppm</b> | 4990 ppm | 4980 ppm | Solución X2 |
| 250              | <b>0.548504</b> | 0.548128 | 0.547757 | 0.54652     |
| 270              | <b>0.542346</b> | 0.552718 | 0.553092 | 0.54989     |
| 280              | <b>0.424991</b> | 0.435784 | 0.436577 | 0.42983     |
| 290              | <b>0.382037</b> | 0.392705 | 0.393374 | 0.38853     |
| 300              | <b>0.443821</b> | 0.446388 | 0.446956 | 0.44333     |
| <i>Cobre</i>     |                 |          |          |             |
| $\lambda$ (nm)   | 3580 ppm        | 3570 ppm | 3560 ppm | Solución X2 |
| 250              | 0.545258        | 0.545594 | 0.545934 | 0.54652     |
| 270              | 0.626251        | 0.626923 | 0.627596 | 0.54989     |
| 280              | 0.560698        | 0.561677 | 0.562658 | 0.42983     |
| 290              | 0.509697        | 0.510689 | 0.511684 | 0.38853     |
| 300              | 0.549059        | 0.549949 | 0.550841 | 0.44333     |
| <i>Manganeso</i> |                 |          |          |             |
| $\lambda$ (nm)   | 1810 ppm        | 1800 ppm | 1790 ppm | Solución X2 |
| 250              | 0.547898        | 0.549464 | 0.55103  | 0.54652     |
| 270              | 0.52416         | 0.526006 | 0.527851 | 0.54989     |
| 280              | 0.399781        | 0.401996 | 0.404220 | 0.42983     |
| 290              | 0.348349        | 0.350727 | 0.353115 | 0.38853     |
| 300              | 0.378038        | 0.370328 | 0.372627 | 0.44333     |

Se usó el método anterior para hacer la clasificación de las 11 pruebas, las cuales se clasificaron correctamente. En la tabla 19 se muestra la comparación entre las ppm que tenían las soluciones X o experimentales y el número ppm que dio la base de datos. Para ver la calidad de la medición se sacó el error relativo.

Tabla 19 - Resultados del experimento de clasificación de Cd, Zn, Pb, Cu, y Mn.

|                         |              |                |                           |              |                |
|-------------------------|--------------|----------------|---------------------------|--------------|----------------|
| <i>Cadmio 10000 ppm</i> |              |                | <i>Zinc 600 ppm</i>       |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo | Solución                  | Aproximación | Error Relativo |
| 10000                   | <b>10000</b> | <b>0</b>       | 600                       | <b>600</b>   | <b>0</b>       |
| <i>Plomo 300 ppm</i>    |              |                | <i>Cadmio 1000 ppm</i>    |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo | Solución                  | Aproximación | Error Relativo |
| 300                     | <b>320</b>   | <b>0.06</b>    | 1000                      | <b>1050</b>  | <b>0.05</b>    |
| <i>Zinc 3000 ppm</i>    |              |                | <i>Manganeso 600 ppm</i>  |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo | Solución                  | Aproximación | Error Relativo |
| 3000                    | <b>3280</b>  | <b>0.09</b>    | 600                       | <b>650</b>   | <b>0.08</b>    |
| <i>Plomo 5000 ppm</i>   |              |                | <i>Manganeso 1000 ppm</i> |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo | Solución                  | Aproximación | Error Relativo |
| 5000                    | <b>5000</b>  | <b>0</b>       | 1000                      | <b>990</b>   | <b>0.01</b>    |
| <i>Plomo 1000 ppm</i>   |              |                | <i>Cobre 3000 ppm</i>     |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo | Solución                  | Aproximación | Error Relativo |
| 1000                    | <b>1020</b>  | <b>0.02</b>    | 3000                      | <b>2900</b>  | <b>0.03</b>    |
| <i>Cobre 300 ppm</i>    |              |                |                           |              |                |
| Solución                | Aproximación | Error Relativo |                           |              |                |
| 300                     | <b>350</b>   | <b>0.16</b>    |                           |              |                |



## VI. CONCLUSIONES.

Se planteó un problema de interés social y actual debido a que los metales pesados en agua son muy dañinos para las diversas y abundantes formas de vida.

Se propuso un arreglo experimental para hacer la detección de metales pesados en agua, basado en la transmitancia relativa en el rango de luz ultravioleta.

Los resultados obtenidos demuestran que los metales pesados con los que se trabajó pueden ser clasificados y se tiene una muy buena respuesta en el rango de 100 ppm hasta 10000 ppm.

Se estudio la transmitancia óptica del agua en el rango de 200 a 400 nm para la detección de contaminación por metales pesados y se cumplió con todas la metas especificadas.

La principal aportación de esta tesis es que se demostró que la detección de metales pesados en agua es viable por medio de luz ultravioleta.

El arreglo experimental propuesto comparado con los métodos actuales puede llegar a ser un método mucho más económico y portátil.

Hasta donde sabemos, ésta es la primera vez que se usa la transmitancia en el rango de UV, de soluciones acuosas para medir las propiedades de agua contaminada con metales pesados.

## VII. ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS.

### VII.1 Figuras.

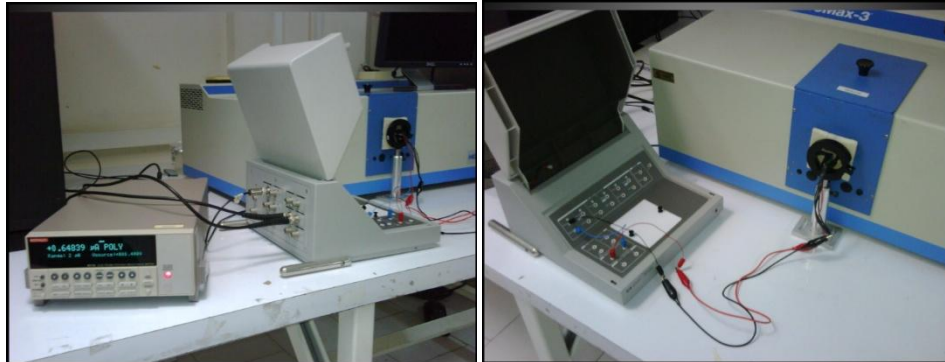
|   |    |
|---|----|
| <i>Figura 1 - Curvas de la absorción del agua en el rango de UV-Visible.</i>  | 5  |
| <i>Figura 2 – Chip del sensor desarrollado en el INAOE/CNM.</i>   | 14 |
| <i>Figura 3 - Espectrofluorómetro modelo FlouroMax 3.</i>   | 14 |
| <i>Figura 4 - Radiómetro/Fotómetro modelo IL1400A.</i>  | 15 |
| <i>Figura 5 - Celda de Cuarzo, Modelo B0631009.</i>   | 15 |
| <i>Figura 6 - Electrómetro Keihtley modelo 6517A.</i>   | 15 |
| <i>Figura 7 - - Esquema de conexión del sensor de UV y el Electrómetro.</i>   | 22 |
| <i>Figura 8 - Curvas I-V sensor de UV con el cual se trabajo.</i>   | 23 |
| <i>Figura 9 - Diagrama de bloques del sistema de medición que se usó para caracterizar los.</i>   | 23 |
| <i>Figura 10 - Curvas de Corriente bajo excitación óptica.</i>  | 24 |
| <i>Figura 11 - Curvas de Densidad de Corriente.</i>   | 25 |
| <i>Figura 12 - Curvas de sensibilidad.</i>  | 26 |
| <i>Figura 13 - Curvas de transmitancia Relativa de Cadmio y Zinc a 10000 y 5000 ppm. Donde se muestra que de 200 a 240 nm las curvas no son separables y de 340 a 400 nm son casi iguales y están muy cercanas a 1.</i> | 27 |
| <i>Figura 14 - Arreglo experimental sin filtros de UV.</i>  | 27 |
| <i>Figura 15 - Arreglo experimental con un filtro de UV. El filtro transmite en el rango de 200 a 400 nm.</i>   | 27 |
| <i>Figura 16 - Arreglo experimental con dos filtros de UV. El filtro transmite en el rango de 200 a 400 nm.</i>   | 28 |
| <i>Figura 17 - Vectores de Corriente de la solución de 5000 ppm de cadmios medidos con los tres arreglos experimentales. SF, C1F, C2F indican sin filtro, con un filtro y con dos filtros respectivamente.</i>          | 28 |
| <i>Figura 18 - Vectores de Corriente de Agua deionizada medidos con los tres arreglos experimentales. SF, C1F, C2F indican sin filtro, con un filtro y con dos filtros respectivamente.</i>                             | 29 |
| <i>Figura 19 - Curvas Características de todos los metales usados a 5000 ppm.</i>   | 30 |
| <i>Figura 20 - Transmitancia relativa de cadmio y Zinc a 10000 ppm.</i>   | 32 |
| <i>Figura 21 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 5000 ppm.</i>   | 33 |
| <i>Figura 22 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 3000 ppm.</i>   | 34 |
| <i>Figura 23 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 1000 ppm.</i>   | 35 |
| <i>Figura 24 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 600 ppm.</i>  | 36 |
| <i>Figura 25 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 300 ppm.</i>  | 37 |
| <i>Figura 26 - Transmitancia relativa de los metales pesados usados a 100 ppm.</i>  | 38 |
| <i>Figura 27 - – Transmitancia relativa del Cadmio a diferentes concentraciones.</i>  | 39 |

|  |           |
|--|-----------|
| <i>Figura 28 - Transmitancia relativa del Zinc a diferentes concentraciones.....</i>   | <i>40</i> |
| <i>Figura 29 - Transmitancia relativa del Plomo a diferentes concentraciones.....</i>  | <i>40</i> |
| <i>Figura 30 - Transmitancia relativa del Cobre a diferentes concentraciones.....</i>  | <i>41</i> |
| <i>Figura 31 - Transmitancia relativa del Manganeso a diferentes concentraciones.....</i>  | <i>41</i> |
| <i>Figura 32 - Ejemplo de los datos experimentales de cadmio a 270 nm. para diferentes concentraciones y la curva de ajuste.....</i> | <i>42</i> |

## VII.2 Tablas

|   |           |
|---|-----------|
| <i>Tabla 1- Tipos y subtipos de radiación ultravioleta.....</i>   | <i>7</i>  |
| <i>Tabla 2 - Ejemplos de soluciones que se hicieron a concentraciones altas, usando la ecuación (4).....</i>    | <i>20</i> |
| <i>Tabla 3 - Ejemplos de soluciones que se hicieron a concentraciones bajas, usando la ecuación (4).....</i>    | <i>20</i> |
| <i>Tabla 4 - Promedio de las Varianzas de los metales pesados de la validación por triplicado.....</i>          | <i>31</i> |
| <i>Tabla 5 - Desviación Estándar y Varianza de la transmitancia relativa del Cadmio y Zinc a 10000 ppm.....</i> | <i>32</i> |
| <i>Tabla 6 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 5000 ppm.....</i>                   | <i>33</i> |
| <i>Tabla 7 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 3000 ppm.....</i>                   | <i>34</i> |
| <i>Tabla 8 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 1000 ppm.....</i>                   | <i>35</i> |
| <i>Tabla 9 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados a 600 ppm.....</i>                           | <i>36</i> |
| <i>Tabla 10 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 300 ppm.....</i>                   | <i>37</i> |
| <i>Tabla 11 - Desviación Estándar y Varianza de los metales pesados usados a 100 ppm.....</i>                   | <i>38</i> |
| <i>Tabla 12 - Parámetros de la ecuación de aproximación del ejemplo de la figura 32.....</i>                    | <i>42</i> |
| <i>Tabla 13 - Parámetros de las Ecuaciones de ajuste de Cadmio, Zinc y Plomo.....</i>                           | <i>43</i> |
| <i>Tabla 14 - Parámetros de las Ecuaciones de ajuste de Cobre y Manganeso.....</i>                              | <i>44</i> |
| <i>Tabla 15 - Vector de transmitancia Relativa de la solución X1.....</i>                                       | <i>45</i> |
| <i>Tabla 16 - Tabla de comparación del vector de la solución X1 con los vectores de la base de datos.....</i>   | <i>46</i> |
| <i>Tabla 17 - Vector de transmitancia relativa de la solución X2.....</i>                                       | <i>47</i> |
| <i>Tabla 18 - Tabla de comparación del vector de la solución X2 con los vectores de la base de datos.....</i>   | <i>47</i> |
| <i>Tabla 19 - Resultados del experimento de clasificación de Cd, Zn, Pb, Cu, y Mn.....</i>                      | <i>49</i> |

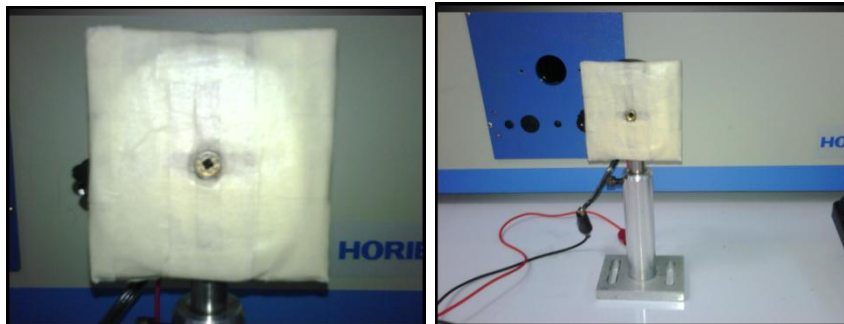
## VIII. APÉNDICE A - IMÁGENES DEL ARREGLO EXPERIMENTAL.



El arreglo experimental.



La celda de cuarzo en su base y la celda de cuarzo instalado dentro del espectrofluorómetro.



El sensor de UV instalado en su base.

## IX. REFERENCIAS.

- [1] Agua, Catalina López Martínez, Valentín Gavidia Catalán, Juan Rueda Sevilla, Centro de Investigación y Documentación Educativa (España), España. Ministerio de Educación y Ciencia. Subdirección General.
- [2] The United Nations World Water development report, water for people, water for life, secretariat: c/o UNESCO/Division of water sciences.
- [3] Metales pesados, Instituto Nacional de Ecología, <http://www.ine.gob.mx/sqre-temas/763-aqre-metales>, [05/09/11].
- [4] Norma Mexicana NMX –AA-051-SCFI-2001: Análisis de agua - Determinación de metales por absorción atómica en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas.
- [5] Análisis Químico e Instrumental Moderno, Frederic Walton Harnold, Harold F. Walton, Reyes, Editorial Reverte S.A., noviembre 2005, ISBN: 84-291-7519-9, pag.140-161.
- [6] El agua, sus formas, Efectos, Abastecimientos, Usos, Daños, Control y Conservación, Carlos Jaime Prieto Bolívar, 2da edición, Bogotá: Ecoe Ediciones, 2004.
- [7] Óptica Geométrica, Maria Sagrario Milan, Editorial Ariel S.A. ISBN: 84-344-8064-6, 2004 pag 23.
- [8] Light and Optics Principles and Practices, Abdul AL-Azzawi, Editorial CRC Press 2007 pag: 10-19.
- [9] Introducción a la química ambiental, Stanley E. Manahan, Editorial Reverte S.A., 2007, ISBN: 968-36-6707-4, pag 145-152.
- [10] Bouchard MF, Sauvé S, Barbeau B, Legrand M, Brodeur M, Bouffard T, et al. 2011. Intellectual impairment in school-age children exposed to manganese from drinking water. Environ Health Perspect 119:138–143.
- [11] The ultraviolet Desinfection Handbook, James R. Bolton, Christine Cotton, American Water Works Association. ISBN: 978-1-58321-584-5.
- [12] Introducción Al análisis Instrumental, Lucas Hernández Claudio Gonzales Pérez, Editorial Ariel S.A. 2002, ISBN: 84-344-8043-3, pag: 167 -272, 155 -165, 180 -181, 267 -272.
- [13] Técnicas Analíticas de Contaminantes químicos aplicaciones toxicológicas, Miguel Ángel Sogorb Sánchez, Eugenio Vilanova Gisbert Editorial Diaz de Santos S.A. 2004, ISBN: 84-7978-662-0, pag: 97-116
- [14] Handbook of practical X-ray fluorescence analysis, B. Beckhoff, N. Langhoff, B. Kanngießer, R. Wedell, H. Wolff, Editorial Springer 2006. ISBN: 103-540-28603-9.

- [15] Olivera P., William T. "Análisis directo de elementos traza en agua natural por fluorescencia de rayos x en reflexión total", chemistry department – IPEN / Lima, Perú, 2004.
- [16] Barbeira PJS, "Anodic stripping voltammetric determination of Zn, Pb and Cu traces in whisky", Stradiotto NR (1998) Fresenius J Anal Chem 361:507–509.
- [17] Hsiao-Chung Tsai, Ruey-An Doong, Huai-Chih Chiang and Kun-Tien Chen, "Sol-gel derived urease-based optical biosensor for the rapid determination of heavy metals", Department of Atomic Science, National Tsing Hua University, 2003.
- [18] Z. Todorovi, P. Poli, T. SABO and M. Caki, "Preconcentration method for trace metals in natural waters using 4-morpholine dithiocarbamate", J.Serb.Chem.Soc. 67(12)879–885(2002)
- [19] Sigma - Aldrich 2005-2006 Pag: 558, 716, 1468, 1509, 2445.
- [20] UV light sensor, M. Aceves, L. R. Berriel, C. Domínguez, D. Berman. patent 277403 IMPI México, 2007.
- [21] Handbook of chemistry and physics, David R. Lide, Edition 84<sup>th</sup>, CRC Press, 2004 Pag: 4-47, 4-48, 4-65, 4-68, 4-95, 8-22, 8-23.
- [22] Statistics for engineering problems solving, Stephen B. Vardeman, IEEE Press, PNS Publishing Company. ISBN: 978-0534928711.
- [23] Edward S. Fry "Visible and near-ultraviolet absorption spectrum of liquid water: comment" 2000 Optical Society of America, [Appl. Opt. 38, 1216 (1999)].