



Sistema portable de pretratamiento para asistir nanosensores con capacidad de detección y cuantificación in situ de contaminantes en muestras de agua

Yulieth Catherine Reyes Roa

Pontificia Universidad Javeriana
Instituto Geofísico, Facultad de Ingeniería
Bogotá, Colombia
2014

Sistema portable de pretratamiento para asistir nanosensores con capacidad de detección y cuantificación in situ de contaminantes en muestras de agua

Yulieth Catherine Reyes Roa

Tesis o trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar al título de:
Magister en Hidrosistemas

Director:
Ph.D., Edgar Emir González

Grupo de Investigación:
Grupo de Nanociencia y Nanotecnología

Pontificia Universidad Javeriana
Instituto Geofísico, Facultad de Ingeniería
Bogotá, Colombia
2014

Dedicatoria

A mi madre y esposo.

La confianza y dedicación que ustedes me han brindado, me permitió subir sin problema un escalón más en la montaña de mi vida. Todo se traduce en que ustedes representan el mejor enigma de la ciencia traducido en AMOR.

Agradecimientos

Quiero expresar mis más sinceros agradecimientos a todas las personas y entidades que hicieron realidad el desarrollo de esta tesis y en especial:

Al Profesor Edgar Emir González, director de esta tesis, por compartir conmigo su conocimiento y brindarme el apoyo, la confianza y la seguridad de desarrollar un buen trabajo.

A la vicerrectoría de investigaciones de la Pontificia Universidad Javeriana, específicamente al proyecto 006288 del que se deriva el presente trabajo.

Al Instituto Geofísico por brindarme el espacio y los equipos necesarios para llevar a cabo algunas de las mediciones que se exponen en este trabajo.

A Troplas industrial por los servicios prestados en la construcción del sistema de pretratamiento. A mi madre, mis hermanos y mi esposo, porque son el centro de mi vida y siempre confiaron en mis capacidades.

Índice General

1	GLOSARIO DE TÉRMINOS	14
2	INTRODUCCIÓN.....	16
2.1	Objetivos	19
3	MARCO TEÓRICO	20
3.1	Presencia de Arsénico (As) en sistemas de agua	20
3.2	Metodologías analíticas para determinación y especiación de As	21
3.2.1	Métodos espectrométricos.....	21
3.2.2	Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis).....	23
3.2.3	Métodos Cromatográficos.....	25
3.2.4	Técnicas electro químicas	27
3.3	Sensores de plasmón superficial	28
3.3.1	Sensores de resonancia de plasmón superficial en configuración Kretschmann	29
4	MEDICIONES IN SITU DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA ..	33
4.1	Introducción	33
4.2	Recolección de muestras y análisis de parámetros	34
4.2.1	Selección de puntos de recolección	34
4.2.2	Recolección de muestras	36
4.2.3	Caracterización de muestras de agua	39
4.3	Superficie sensora expuesta al agua tomada In situ	41
4.3.1	Superficie de oro sensora	41

4.3.2	Celda de flujo	43
4.3.3	Montaje experimental.....	43
4.4	Diagnóstico de contaminación de la superficie sensora.....	44
5	DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO ...	53
5.1	Introducción	53
5.2	Protocolo de trabajo	53
5.3	Diseño de prototipo.....	57
5.3.1	Estudio cualitativo de materiales	57
5.3.2	Selección de materiales para la elaboración del prototipo	58
5.3.3	Filtro secundario Fs	70
5.3.4	Elaboración del filtro nano estructurado: Síntesis de nano partículas ..	72
5.3.5	Arquitectura del dispositivo	77
5.3.6	Descripción de piezas.....	78
5.4	Fabricación del sistema de pretratamiento.....	84
5.5	COSTOS DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO	85
6	EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO.....	87
6.1	Introducción	87
6.2	Retención de metales con filtración primaria y secundaria	88
6.2.1	Mejoramiento de la selectividad de los nanotubos de carbono.....	89
6.3	Evaluación del sistema de pre tratamiento utilizando resonancia de plasmón superficial	92
7	CONCLUSIONES.....	99
8	PROYECCIONES	101

Índice de figuras

Fig 3.1 Esquema de un sensor de plasmón superficial.....	29
Fig 3.2 Estructura general de un biosensor.	30
Fig 3.3 Curva evolución la interacción del analito con la superficie sensora funcionalizada en función del tiempo proporcionada por un sensor de plasmón superficial.....	31
Fig 3.4 Sistema autónomo de funcionalización para asistir sensor de plasmón superficial. Fuente nanosens [56].....	32
Fig 4.1 Estación hidrometereológica Puente la Virgen. Fuente: Google Maps.	34
Fig 4.2 Estación hidrometereológica pto 2 Humedal Jaboque y pto 3 ubicado en parque la Florida. Fuente: Google Maps.....	35
Fig 4.3 Recipientes empleados para la toma de muestras.	37
Fig 4.4 Estaciones de muestreo. Izquierda (Puente la virgen), centro (parque Florida), derecha (Humedal Jaboque).....	38
Fig 4.5 Concentración de Arsénico en las muestras de agua tomadas en los puntos seleccionados de recolección.	40
Fig 4.6 Concentración de sólidos suspendidos totales (SST), en las muestras de agua tomadas en los puntos seleccionados de recolección.....	40
Fig 4.7 Patrón de difracción de rayos-x del sustrato de oro. Según la configuración de los picos, se trata de una superficie de tipo fcc (111).	42
Fig 4.8 Celda de flujo diseñada para estudios de contaminación de la superficie sensora.	43
Fig 4.9 Montaje experimental para evaluar los efectos de exposición de la superficie sensora a muestras de agua tomadas In situ.....	44

Fig 4.10 Espectros de transmitancia para la superficie sensora expuesta a flujos de agua tomadas de la In situ de la estación 3 para tiempos de 0, 5, 15, 25 y 50 minutos respectivamente.....	46
Fig 4.11 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para longitud de onda de 508nm en función del tiempo de exposición.....	47
Fig 4.12 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación de Cota.	48
Fig 4.13 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación de Cota.	48
Fig 4.14 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación del Parque la Florida.	49
Fig 4.15 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación del Parque la Florida.	49
Fig 4.16 Fotografías tomadas con microscopia óptica de la superficie sensora expuesta a la muestra de agua para 25 y 50 min.....	50
Fig 4.17 a) Fotografía óptica X40 de una superficie de oro funcionalizada con DTT. b) Fotografía óptica X40 de una superficie de oro funcionalizada con DTT y expuesta durante 20 min a una muestra de agua de la estación 3.	52
Fig 5.1 Diagrama metodológico para el diseño y elaboración del prototipo.	54
Fig 5.2 Esquema del funcionamiento del diseño.	56
Fig 5.3 Filtro de retención de material particulado de mayor tamaño.	59
Fig 5.4 Mallas de acero inoxidable.	60
Fig 5.5 Proceso de selectividad del Algodón como material absorbente.....	61
Fig 5.6 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de As, antes y después de emplear el filtro de algodón.	62
Fig 5.7 Grafica de barras con que da cuenta de la concentración de sólidos suspendidos totales (SST), antes y después de emplear el filtro de algodón.....	63
Fig 5.8 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de As, antes y después de emplear el filtro de carbón activado.....	64

Fig 5.9 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de sólidos suspendidos, antes y después de emplear el filtro de carbón activado. 65

Fig 5.10 Grafica de barras con error porcentual que da cuenta de concentración de Hg antes y después de emplear filtro primario. 66

Fig 5.11 Grafica de barras con error porcentual que da cuenta de concentración de Pb antes y después de emplear filtro primario. 67

Fig 5.12 Fotografías ópticas de las fibras de algodón que hacen parte del filtro primario a) antes y b) después de la retención de material particulado. 70

Fig 5.13 Microfibra de algodón a) antes y b) después de la fijación de micropartículas. 70

Fig 5.14 Imágenes tomada por microscopía electrónica de nanotubos de carbono purificados de pared múltiple, como se verifica de la fotografía de la derecha tomada con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Microscopio electrónico de transmisión Jeol 400FX). 73

Fig 5.15 Diámetro medio de los nanotubos de carbono obtenidos para el diseño del filtro secundario corresponde a $60 \pm 9\text{nm}$ 73

Fig 5.16 Modificación que experimenta los nanotubos de múltiple pared debido al tratamiento con ácido nítrico. 74

Fig 5.17 Fotografía tomada con microscopio de barrido de la estructura que forma la película de nanotubos de carbono. Porción rectangular de la película de nanotubos de carbono para configurar el filtro secundario (Microscopio electrónico de barrido Jeol 6100). 76

Fig 5.18 Esquema de la disposición de capas del filtro secundario. 76

Fig 5.19 Diseño del sistema de pre tratamiento. 77

Fig 5.20 Tubos conectores para la entrada y salida del flujo de agua. 78

Fig 5.21 Recipientes de captación de entrada y salida de flujo. Figuras superiores: Piezas del contenedor por separado; Figuras inferiores: Piezas del contenedor acopadas al tubo conector de flujo. 79

Fig 5.22 Compartimiento de algodón. 79

Fig 5.23 Análisis de correlación para el primer tamaño entre las variables de volumen de saturación Vs longitud.....	81
Fig 5.24 Análisis de correlación para el segundo tamaño de tubo.....	82
Fig 5.25 Bomba peristáltica	83
Fig 5.26 Herramientas empleadas para la elaboración del dispositivo.	85
Fig 6.1 Resultados de concentración de As antes y después de emplear filtro secundario.	89
Fig 6.2 Comportamiento del porcentaje de remoción de mercurio por nanotubos de carbono en función del pH.	90
Fig 6.3 Proceso de oxidación y amino-funcionalización de nanotubos de carbono para sorción de Hg^{2+}	91
Fig 6.4 Espectro de absorbancia para una superficie de oro antes y después de ser expuesta a una muestra de agua con mercurio a 1000 ppb que ha sido filtrada por el sistema de pre tratamiento.....	92
Fig 6.5 Montaje experimental utilizado para medición de resonancia de plasmón superficial requerida evaluar la calidad del sistema de pre tratamiento.....	93
Fig 6.6 Registro de intensidad en función de ángulo de incidencia para una superficie de oro fcc (111) funcionalizada con una monocapa de dithiothreitol antes de ser expuesta a una muestra de agua (curva continua). La curva a trazos corresponde al resultado obtenido después que la superficie de oro ha sido expuesta a una muestra de agua pre tratada con el filtro primario, por un tiempo de 5 min a un flujo constante de 2 mL/min.....	95
Fig 6.7 Posibles mecanismos de interacción del material residual con el sustrato de oro y monocapa auto-ensamblada: Por adherencia (de tipo van der Waals) a las regiones de oro que no se encuentran cubiertas con la molécula el factor de recubrimiento para la molécula de dithiothreitol es cercano al 16% o por adherencia de especies químicas presentes a las moléculas que forman la monocapa.....	96
Fig 6.8 En una configuración típica para medición de arsénico en agua, la curva continua corresponde a la intensidad del haz reflejado en función del ángulo de incidencia para una superficie de oro fcc (111) funcionalizada con dithiothreitol en	

concentración de 10mM (línea continua). La curva a trazos corresponde a la misma superficie de oro por la que ha circulado una muestra de agua contaminada por As (III) con una concentración de 5ppb durante 5 min a flujo constante de 2mL/min..... 98

Fig 6.9 Intensidad en función del ángulo de incidencia para la superficie de oro funcionalizada con dithiothreitol (curva continua) y para la superficie de oro funcionalizada por la que ha circulado agua tomada In situ y pretratada con los dos filtros (curva discreta)..... 98

Índice de tablas

Tabla 4.1 Información de muestreo para cada estación.	37
Tabla 4.2 Técnica analítica y método empleado por ANTEK S.A para medición de parámetros.	39
Tabla 4.3 Resultados obtenidos en la medición de parámetros, Estación Puente la virgen.....	39
Tabla 4.4 Resultados obtenidos en la en la medición de parámetros, Estación Parque la Florida.	39
Tabla 4.5 Resultados obtenidos en la medición de parámetros, Parque la Florida – Humedal Jaboque.	39
Tabla 4.6 Valores de transmitancia %T y longitud de onda λ para la placa de oro en cada intervalo de tiempo.	45
Tabla 5.1 Caracterización cualitativa de materiales en estudio para selección.....	58
Tabla 5.2 Especificaciones del filtro de entrada.	59
Tabla 5.3 Especificaciones de la malla en acero inoxidable.	60
Tabla 5.4 Resultados de concentración de As y SST antes (C_o) y después (C_f) de la filtración con algodón.	61
Tabla 5.5 Resultados de concentración de As y SST antes (C_o) y después (C_f) de la filtración con carbón activado.	63
Tabla 5.6 Resultados de concentración de metales empleando filtración primaria F_p	65
Tabla 5.7 Propiedades físicas y químicas del algodón. Información obtenida de diferentes fuentes.	69
Tabla 5.8 Volumen de saturación para el primer tamaño de tubo.	80

Tabla 5.9 Volumen de saturación para el segundo tamaño de tubo.....	81
Tabla 5.10 Costos del sistema de pretratamiento.....	86
Tabla 6.1 Resultados de concentración de metales empleando filtración primaria (F_p) y filtración secundaria (F_s).....	88

1 GLOSARIO DE TÉRMINOS

1. **Analito:** Agente químico bajo estudio (p.ej. arsénico) disuelto en agua.
2. **Funcionalización:** Proceso de agregar nuevas funciones, características, capacidades o propiedades a un material mediante el cambio químico de su superficie.
3. **Geometría Kretschmann:** Cuando luz incidente de una determinada longitud de onda es reflejada por una fina película metálica, parte de la energía de luz incidente puede interactuar con los electrones de la película metálica (plasmón) y en consecuencia ser absorbida parcialmente, lo que reduce la intensidad de luz reflejada. La principal característica de este efecto es que el ángulo de resonancia al que se genera la onda de plasmones es muy sensible a variaciones que ocurran en la superficie de la placa metálica, la interacción allí es detectada como una variación del ángulo de resonancia. En la configuración de Kretschmann, una película de oro es depositada sobre una superficie de vidrio el cual se encuentra acoplado a un prisma del mismo índice de refracción.
4. **Nanosensor:** La función principal de un nanosensor es la de detectar y medir de la señal producida en la interacción entre el elemento de reconocimiento (receptor) y el analito de interés (muestra), como resultado se obtienen cambios en parámetros físicos y químicos que detecta el transductor, el cual transforma la respuesta del receptor en una señal electrónica la cual indica presencia del analito en estudio; entre los parámetros observados por un sensor

se encuentran el pH, cantidad de calor, variación de masa, variación de propiedades ópticas, etc.) Un nanosensor debe ser preciso, rápido, portátil, fácil de manipular, sensible a la muestra, susceptible a ser manejado de manera remota, debe tener bajo costo y tiempo de vida largo, es de aclarar que un sensor debe no interactuar con compuestos que no sean de su interés.

5. **Plasmón Superficial:** La resonancia de plasmón superficial es un fenómeno óptico el cual detecta cambios en el índice de refracción en las proximidades de la superficie de separación entre un metal y un material dieléctrico.
6. **Sputtering:** Proceso mediante el cual se expulsan átomos desde un material objetivo sólido debido a un bombardeo de partículas energéticas. Se utiliza comúnmente para la deposición de películas delgadas, grabados y técnicas analíticas.
7. **Superficie sensora.** La superficie sensora está conformada por una lámina de vidrio sobre la que se crece una película nanoestructurada de oro tipo fcc (111) en la que se deposita una capa molecular capaz de reconocer y fijar el analito (arsénico).

2 INTRODUCCIÓN

La contaminación ambiental se ha convertido en uno de los más importantes problemas para la sociedad del siglo XXI, que debe afrontar el alto impacto ambiental que se deriva del incremento en concentración de metales pesados y otros contaminantes en aguas de consumo humano. A determinadas concentraciones de estos contaminantes en el agua o en sedimentos, se producen efectos de bioacumulación en fauna y flora que afectan drásticamente la seguridad alimentaria [1].

Los procesos y estrategias experimentales para tareas de detección y medición de contaminantes presentes en agua de consumo humano en especial de metales pesados, ha adquirido un notable interés en investigación y desarrollo debido a la urgente necesidad de realizar cuadros de diagnóstico para trazar los planes conducentes a mitigación y remediación [2] [3] [4].

Específicamente para el caso del arsénico, metal sobre el que se orienta el presente trabajo, se encuentra en forma natural en la corteza terrestre, como mineral de cobalto y en superficie de rocas combinado con azufre o metales tales como hierro, manganeso, plata, estaño y níquel. Es introducido por vía natural o antropogénica, principalmente por combustión de carbón, uso de insecticidas y fertilizantes, actividad industrial, explotación minera etc. [5] [6] [7] El arsénico puede circular en los ecosistemas naturales por un largo periodo de tiempo y puede ser incorporado en suelos, aguas subterráneas y litologías hospedantes [8] [9]. Esto plantea un serio problema de contaminación en recursos hídricos para consumo humano con severas consecuencias en la salud pública [10].

La Organización Mundial de la Salud (OMS) así como diferentes entidades regulatorias en este tema, han establecido como niveles permitidos de concentración de arsénico en agua de consumo humano 10 ppb. La detección de arsénico en cantidades cercanas a este límite plantea un importante reto en el desarrollo de sistemas de gran sensibilidad, portables y económicos. En este contexto, la ciencia y tecnología de nanomateriales puede ofrecer una importante contribución dada su pertinencia en las escalas en las que se requiere cuantificar, medir, monitorear o en algunos casos realizar tareas de remediación [11] [12] [13].

Entre los métodos convencionales utilizados para análisis químico de muestras de agua, en términos de detección de metales pesados específicamente el arsénico, se destacan: métodos espectrométricos, electroanalíticos y cromatográficos. Estos métodos presentan algunas limitaciones en cuanto a costo, portabilidad, tiempos de medición, pretratamiento de muestras, etc. [14] [15] [16] [17] [18] [19]. Además, se requiere la aplicación de protocolos de envasado, conservación y transporte de la muestra tomada en los puntos de recolección y dirigida hasta el laboratorio, lo que produce riesgos de alteración o contaminación de la misma. Estas dificultades operativas y de costo motivan el desarrollo de sistemas portables, económicos y sensibles que puedan ser utilizados directamente In situ [17] [20] [21] [22].

Así, por ejemplo, los sensores basados en plasmón superficial han resultado ser los sistemas de mayor eficacia en las tareas de detección y cuantificación [14] [15] [16] [17] [18] [19]. En nanoingeniería se han convertido en una herramienta ampliamente aceptada para la caracterización de interfaces, películas delgadas y procesos cinéticos en superficies, en particular reacciones de hibridación [23] [24] [25] [26] [27], de otra parte se están empleado con éxito para la detección de drogas, micotoxinas, pesticidas y alergénicos en los alimentos, medición de cantidades físicas, detección y biodetección de productos químicos [24] [28] [29] [30] [31].

Sin embargo, el uso de sensores de plasmón superficial presenta algunas limitaciones para la detección de iones de metales pesados en muestras de agua tomadas *In situ*. Debido a que la operatividad del dispositivo se basa en cambios en el índice de refracción, este puede ser alterado por la presencia de microorganismos, compuestos orgánicos, compuestos coloidales inorgánicos y agentes químicos presentes en la muestra de agua a sensar. Estos agentes modifican la función dieléctrica en la interface del sustrato metálico y ocasiona cambios en la señal de salida imposibilitando una medición del analito correspondiente. En respuesta a este problema se sugiere realizar un pre tratamiento a la muestra real.

En muy pocos trabajos reportados sobre detección y cuantificación de metales pesados u otros elementos mediante el empleo de sensores de plasmón superficial y muestras tomadas *In situ* se hace referencia a pretratamiento de las muestras. En [32] y [16] se reportan problemas en la detección de iones de metales pesados debido a la suciedad depositada en la superficie nanoestructurada cuando entra en contacto con la muestra.

De otra parte en [32] se concluye que el pretratamiento de la muestra es crucial para minimizar la interferencia en la medida de concentración del analito por la superficie sensora de plasmón superficial. El grupo responsable de este trabajo hizo uso de filtros de Nylon de 0,1 μm para la eliminación de microorganismos potenciales y partículas en suspensión y resinas de intercambio de cationes (*DIONEX ON GUARD, II – H*) para minimizar la interferencia de iones de metales pesados.

En la literatura no se encontró reportada la implementación de un sistema de pretratamiento para usos de sensores de plasmón superficial. Esto hace que esta propuesta sea novedosa e innovadora. Este sistema se proyecta como un componente esencial que puede formar parte de dispositivos de control y sensado de alta

sensibilidad, que requieran que el solvente donde se encuentra el analito, esté libre de impurezas o macropartículas que puedan afectar los resultados.

Por esta razón, el presente trabajo pretende dar respuesta a la pregunta: ¿Cómo desarrollar un sistema de pretratamiento portable, capaz de seleccionar y separar materiales micro y nanoparticulados (orgánicos e inorgánicos) y agentes químicos en general, sin modificar las concentraciones de iones o metales pesados que se requieren medir?

2.1 Objetivos

1. OG: Desarrollar un sistema de pretratamiento de muestras de agua recolectadas in situ que permita alcanzar las condiciones mínimas requeridas de remoción de material particulado y otras especies químicas para hacer funcional el proceso de sensado de contaminantes.
2. OE: Identificar la presencia de arsénico y componentes microparticulados de interés presentes en muestras de agua tomadas in Situ de fuentes hídricas previamente seleccionadas.
3. OE: Seleccionar materiales nanoestructurados capaces de filtrar y separar material microparticulado sin modificar las concentraciones de arsénico en la muestra bajo estudio.

3 MARCO TEÓRICO

3.1 Presencia de Arsénico (As) en sistemas de agua

El arsénico (As, número atómico 33, peso atómico 74,922) es un elemento ampliamente distribuido en la atmósfera, en la hidrosfera y en la biosfera, el cual está presente en cuatro estados de oxidación As (V), As (III), As (0) y As (-III). Las especies formadas según el estado de oxidación son variadas y pueden ser de origen inorgánico u orgánico. La incorporación del As al medio ambiente y seres vivos está planteando un delicado problema de contaminación que requiere con urgencia el desarrollo de tecnologías capaces de realizar tareas de detección, cuantificación y remediación [23] [24] [33].

El As (III) puede provenir de la reducción biológica del As (V), y predomina en zonas cercanas a industrias con efluentes ricos en As (III), aguas geotermales y ambientes reductores. En general, en aguas superficiales, el As (V) predomina sobre el As (III) especie de mayor toxicidad. En aguas subterráneas pueden encontrarse ambos estados de oxidación ya que las concentraciones de As (III) y As (V) dependen de la entrada del As al sistema, de las condiciones redox y de la actividad biológica. En aguas marinas, la especie dominante es el As (V) que puede ser transformado a formas orgánicas o reducido biológicamente a As (III). El arsénico puede circular en los ecosistemas naturales por un largo periodo de tiempo y puede ser incorporado en suelos, aguas subterráneas y litologías hospedantes [8] [9] [34].

En el ambiente, la presencia de arsénico se debe a procesos naturales y a actividades antrópicas. Así por ejemplo en países de América Latina, la presencia de As en el ambiente y específicamente en las fuentes de agua captadas para consumo humano se

debe a factores naturales de origen geológico (Argentina, Chile, México, Perú), actividades antropogénicas que involucran la explotación minera y refinación de metales por fundición (Bolivia, Chile, Perú), procesos electrolíticos en la producción de metales de alta calidad como cadmio y zinc (Brasil) y en menor proporción en la agricultura mediante el empleo de plaguicidas arsénicales orgánicos, fertilizantes y herbicidas (México) [5] [6] [7] [35] [36].

En Colombia es escasa la información sobre mapas de contaminación de arsénico en agua, suelo y aire. Algunos trabajos muestran la presencia de As en aguas y alimentos [37].

3.2 Metodologías analíticas para determinación y especiación de As

Los análisis químicos tienen como objetivo fundamental, determinar la concentración de las sustancias de naturaleza inorgánica y orgánica que pueden afectar la calidad del agua. Las técnicas comúnmente utilizadas para realizar análisis de muestras de agua con presencia de metales pesados, entre ellos As, son las siguientes:

3.2.1 Métodos espectrométricos

Estos métodos se basan en la interacción de las radiaciones electromagnéticas con la materia. De esta interacción el análisis espectral permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética a ciertas energías. Dentro de las principales técnicas espectrométricas empleadas para la detección de arsénico se encuentran las siguientes:

- **Espectrometría de absorción atómica (AAS).** Se utiliza para el análisis de metales. Al hacer pasar luz a través de la muestra vaporizada los átomos absorben luz de longitudes de onda que son características de cada elemento. Como la absorción de luz es función de la concentración de átomos en el vapor,

el valor de absorbancia medido, permite determinar la concentración del analito en la muestra de agua. Con el uso de la ley de Beer-Lambert se obtiene la relación entre la concentración y la absorbancia [16] [17].

- **Espectrometría de absorción atómica en llama (FAAS).** En esta técnica se aspira una muestra al seno de una llama y se atomiza. Se irradia a través de la llama un haz de luz de una lámpara de cátodo hueco del mismo elemento metálico que el analito, y se mide en el detector la cantidad de luz absorbida. Este método es mucho más sensible que otros y no sufre interferencia espectral o de radiación por la presencia de otros elementos. Se requiere de un tratamiento previo de la muestra. No obstante, resulta inadecuado para el análisis simultáneo de muchos elementos, ya que cada analito precisa de una fuente de luz diferente.
- **Espectrometría de absorción atómica electrotrémica (EAAS).** Este método se basa en los mismos principios de la FAAS, pero el quemador normal utilizado para el análisis de metales se sustituye por un atomizador electrotrémico u horno de grafito. La EAAS proporciona sensibilidades mayores que la FAAS y precisa un volumen de muestra menor. En la EAAS se presenta una mayor interferencia por la dispersión de luz debida a la presencia de otros elementos y tarda mayor tiempo en realizar el análisis con respecto a la FAAS.
- **Espectrometría de absorción atómica con atomización electrotrémica (ETAAS).** Esta técnica se fundamenta en la absorción de átomos libres producidos desde la muestra que está depositada en un pequeño tubo de grafito (celda de grafito) la cual es calentada a elevadas temperaturas para producir la atomización. Es una de las más aceptadas para la determinación de trazas de arsénico en sistemas acuosos.

- **Espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado por inducción (ICP/MS).** En este caso los elementos se atomizan y excitan como en la ICP/AES y se llevan a continuación a un espectrómetro de masas. Una vez en el espectrómetro de masas, se aceleran los iones por una tensión eléctrica alta y se hacen pasar a través de una serie de lentes iónicas, un analizador electrostático y, por último, un campo magnético. Variando la intensidad del campo magnético se separan los iones en función de la relación entre masa y carga eléctrica y se hacen pasar a través de una rendija al detector que registra únicamente un intervalo de masa atómica muy pequeño en cada momento. Con la variación del campo magnético y del analizador electrostático se puede hacerse un barrido de todo el intervalo de masas en un periodo relativamente corto de tiempo. En muestras de agua poco contaminadas, pueden realizarse análisis simultáneos o secuenciales sin que sea necesario un tratamiento previo especial para alcanzar límites de detección bajos para muchos elementos.

3.2.2 Espectrofotometría ultravioleta visible (UV-Vis)

La espectroscopia UV-Vis utiliza radiación del espectro electromagnético, en longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800nm. En la espectroscopía UV-Vis, una especie química absorbe UV-Vis, y la energía adquirida por el sistema causa la transición de un electrón basal o fundamental (EF) a uno excitado (EE). La energía de transición está relacionada con la longitud de onda de la radiación a través de la ecuación de Planck.

La representación de la respuesta del sistema en función de la longitud de onda o frecuencia se denomina espectro. En general, en los espectros UV-Vis, se observa una señal debida a cada transición electrónica del EF al EE.

Los átomos dan líneas agudas, mientras que las moléculas poliatómicas dan señales en forma de bandas puesto que la absorción de luz involucra energía suficiente para causar cambios de energía rotacional o vibracional de cada uno de sus estados electrónicos en el EE.

La señal espectral permite, por un lado, identificar algunos grupos funcionales presentes en las moléculas y por el otro estimar la concentración de una sustancia. La espectrometría es la técnica espectroscópica usada para evaluar la concentración de una especie y utiliza un instrumento llamado espectrofotómetro para la medición de la intensidad de la absorbancia (A) o transmitancia ($\%T$).

El método de medición de As en muestras de agua por espectrofotometría UV-Vis, se fundamenta en la generación de arsina (H_3AS) por reducción del As(V) presente en la muestra de agua As(III) por yoduro de potasio y cloruro de estaño(II) en presencia de cinc y HCL. La arsina se produce por acción del Hidrogeno generado por el cinc en el medio ácido y debe pasar por una lana de vidrio impregnada con acetato de plomo para remover el sulfuro de hidrogeno interferente antes de ser absorbida en la solución de AgDDTC.

La arsina producida reacciona con AgDDTC que se encuentra disuelto en efedrina / cloroformo o piridina, y forma un complejo de color rojo vino, cuya intensidad es proporcional a la concentración de arsénico. Esta solución es transferida a la celda de $1cm$ y es leída en un espectrofotómetro a $520nm$.

Este método es aplicable a la determinación de arsénico en muestras de agua potable, superficial, subterránea y residual. El arsénico se puede medir en un rango de 5 a $200\mu g/L$.

3.2.3 Métodos Cromatográficos

La cromatografía es esencialmente un método físico de separación en el que los componentes a separar se distribuyen entre dos fases, una inmóvil (lecho estacionario) y otra móvil (fase móvil), la cual percola a través de la primera. El proceso cromatográfico se da como resultado de repetidos procesos de adsorción-desorción durante el movimiento de los componentes de la mezcla arrastrados por la fase móvil a lo largo del lecho estacionario, produciendo la separación debido a las diferencias en las constantes de distribución de los componentes de la mezcla entre la fase estacionaria y móvil.

Este método analítico es empleado para separar, identificar y cuantificar los compuestos en muestras líquidas y gaseosas. Las dos fases se eligen de tal modo que los componentes de la muestra se distribuyen de modo distinto entre las dos fases. Las técnicas cromatográficas comúnmente empleadas se mencionan a continuación:

- **Cromatografía iónica.** Se utiliza un cambiador de iones como fase estacionaria, y el eluyente para la determinación de aniones suele ser una solución diluida de bicarbonato sódico y carbonato sódico. Pueden utilizarse detectores colorimétricos, electrométricos o volumétricos para analizar aniones individuales. En la cromatografía iónica con supresión, los aniones se transforman en sus formas ácidas, muy conductoras; en el eluyente de carbonate-bicarbonato, los aniones se transforman en ácido carbónico, cuya conductividad es baja. Se mide la conductividad de las formas ácidas separadas y se identifican comparando sus tiempos de retención con los de los correspondientes patrones.
- **Cromatografía líquida de alta resolución (HPCL).** Es una técnica analítica en la que se utiliza una fase móvil líquida y una columna que contiene una fase estacionaria líquida. La detección de los compuestos separados se realiza

mediante detectores de absorbancia, en el caso de los compuestos orgánicos, y mediante detectores de conductividad o electroquímicos, en el caso de los compuestos metálicos e inorgánicos. La cromatografía líquida de alta resolución presenta un número de ventajas que la convierten en una herramienta única para el análisis de especiación. Esta técnica a diferencia de la gaseosa, posee la capacidad de separar compuestos no volátiles y también aquellos que se descomponen a elevadas temperaturas.

- **Cromatografía de gases (GC):** Permite identificar y cuantificar cantidades mínimas (trazas) de compuestos orgánicos. En la cromatografía de gases se utiliza un gas como fase móvil y la fase estacionaria es un líquido que recubre un sólido granular inerte o las paredes de una columna capilar. Cuando se inyecta la muestra en la columna, los compuestos orgánicos se vaporizan y son arrastrados por el gas a través de la columna a velocidades diferentes en función de los diferentes coeficientes de reparto entre las fases móvil y estacionaria de los compuestos. El gas que abandona la columna se dirige un detector adecuado. Pueden utilizarse diversos detectores, como el detector de ionización de llama (FID, del inglés « *flame ionization detector* »), el detector de captura de electrones (ECD, del inglés « *electron capture detector* ») y el de nitrógeno y fósforo. Este método, dada su gran capacidad de separación, permite separar, identificar y determinar las concentraciones de mezclas de sustancias con estructuras similares, de forma sistemática, en una sola operación.
- **Cromatografía de gases/Espectrometría de masas (GC/MS):** Se basa en el mismo principio que el de cromatografía de gases y utiliza un espectrómetro de masas como detector. Tras salir el gas del extremo de la columna del cromatógrafo de gases, fluye hasta el espectrómetro de masas a través de una columna capilar que actúa como interfaz. La muestra entra entonces en la cámara de ionización, en la que un haz colimado de electrones colisiona con

las moléculas de la muestra y ocasiona su ionización y fragmentación. El siguiente componente es un analizador de masas, que utiliza un campo magnético para separar las partículas con carga positiva en función de sus masas. Existen varios tipos de técnicas de separación, de las que las más comunes son la tetrapolar y la de atrapamiento de iones. Tras haber sido separados en función de sus masas, los iones entran en un detector.

- **Cromatografía de gases obtenido mediante purga y atrapamiento en columna de relleno:** Sirve para determinar diversos compuestos orgánicos purgables que se transfieren de la fase acuosa a la fase de vapor haciendo burbujear gas de purga a través de una muestra de agua a temperatura ambiente. El vapor se atrapa en una trampa fría. A continuación, la trampa se calienta y se purga a contracorriente con el mismo gas de purga para desorber los compuestos a una columna de cromatografía de gases. Los principios de la cromatografía de gases (GC) y de la cromatografía de gases con detector de espectrometría de masas (GC/MS) son los descritos antes.

3.2.4 Técnicas electro químicas

Las técnicas electro químicas se adaptan muy bien para la determinación de As en muestras líquidas, para el agua en todos sus tipos. Dentro de estas técnicas cabe mencionar las técnicas polarográficas, voltametrías catódicas y anódicas.

- **Técnicas voltamétricas:** En el análisis voltamétrico se mide la intensidad de corriente que atraviesa un electrodo por aplicación de una diferencia de potencial. Las diferentes técnicas voltamétricas se distinguen, esencialmente, por la diferente forma de variación del potencial aplicado. El método voltamétrico de análisis químico se basa en la interpretación de las curvas de intensidad de corriente-potencial, resultantes de la electroreducción o electrooxidación de las especies en solución.

El análisis voltamétrico a diferencia de otras técnicas tiene la ventaja de determinar cationes metálicos en trazas en estudios ambientales o de control de aguas naturales y de consumo y discrimina el estado de oxidación en que se encuentran las especies.

3.3 Sensores de plasmón superficial

Los sensores de plasmón superficial se basan en la generación de plasmón sobre una superficie, los plasmones son oscilaciones de electrones libres propagadas de forma paralela a la interfase (metal-medio) generadas por la luz de un haz incidente, permitiendo medir los cambios en el índice de refracción de la superficie del sensor.

Dependiendo del origen de la resonancia de plasmón superficial se pueden distinguir dos tipos de sensores:

1. **Sensores de agregación:** se basan en el cambio de color inducido en los agregados de nanopartículas debido al acoplamiento electromagnético de campo cercano. Cuando dos conjuntos de nanopartículas metálicas están funcionalizadas con biomoléculas que son complementarias, la interacción entre ellas produce la agregación de las nanopartículas, que se detectan por el cambio de color correspondiente. El espectro SPR depende del tamaño, composición, forma de las nanopartículas y del índice de refracción del medio dieléctrico que los rodea.
2. **Sensores de índice de refracción:** la base de los sensores de índice de refracción es el desplazamiento hacia el rojo del espectro LSPR producido por el aumento del índice de refracción en los alrededores de las nanoestructuras metálicas, allí los cambios del índice de refracción localizados inducidos por

interacciones moleculares en la superficie de las nanoestructuras se miden a través de cambio de pico SPR.

3.3.1 Sensores de resonancia de plasmón superficial en configuración Kretschmann

Los sensores de resonancia de plasmón superficial (SPR) basados en configuración Kretschmann tienen como principio de funcionamiento la variación de radiación incidente reflejada por una superficie o índice de reflectividad de una capa metálica en contacto con el medio que contiene el analito. Estos sensores permiten detectar de forma directa concentraciones en rangos de masa nanomolares. La configuración requerida para hacer operativo un sensor de esta naturaleza es la siguiente: sobre un sustrato de vidrio acoplado a un prisma (Figura 3,1) del mismo índice de refracción se deposita una capa metálica delgada de metal (generalmente oro). Un haz de luz láser se hace incidir con un ángulo determinado sobre la superficie de oro, y el haz reflejado se recoge con un fotodetector. Variaciones en el índice de refracción en la superficie de oro producen cambios en la intensidad del haz reflejado. Esto permite correlacionar estos cambios con la concentración del analito.

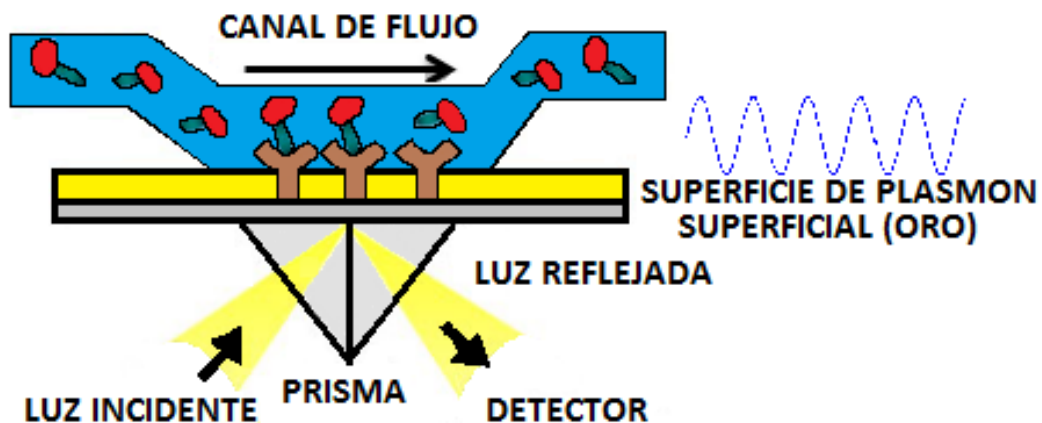


Fig 3.1 Esquema de un sensor de plasmón superficial.

El término nanobiosensor se aplica a aquellos dispositivos que realizan análisis sobre una muestra (analito) acoplando dos componentes, un receptor biológico que se prepara para detectar una sustancia específica y un transductor o sensor que mide la reacción de reconocimiento molecular y la traduce en una señal que se puede cuantificar (Figura 3.2).

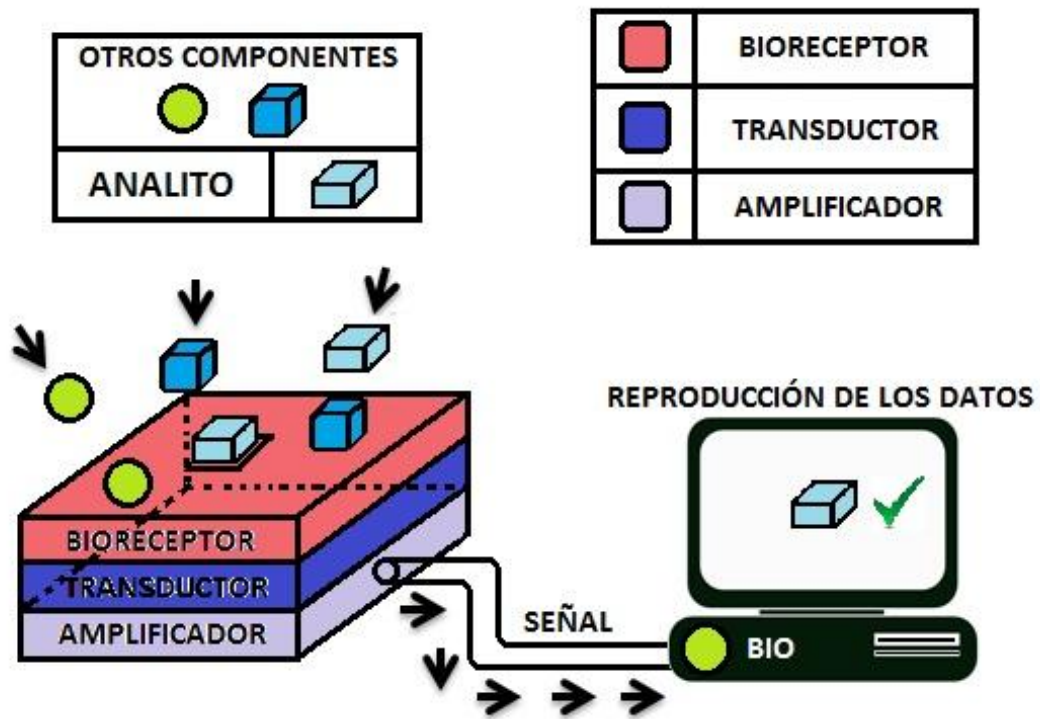


Fig 3.2 Estructura general de un biosensor.

Con nanosensores o bionanosensores se hace posible realizar importantes estudios de dinámica molecular, derivada de las interacciones que ocurren entre las moléculas de la monocapa auto-ensamblada localizada en la superficie sensora y los analitos moleculares de interés. Específicamente se puede obtener una curva de evolución en el tiempo correlacionadas con las interacciones que ocurren en la interface sensora tal como se ilustra en la figura 3.3.

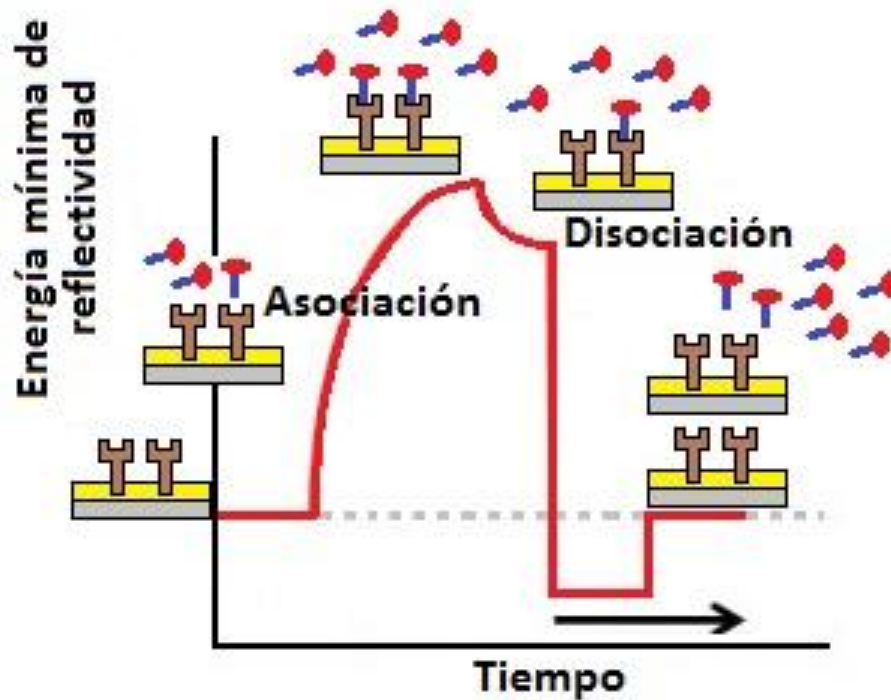


Fig 3.3 Curva evolución la interacción del analito con la superficie sensora funcionalizada en función del tiempo proporcionada por un sensor de plasmón superficial.

El sistema de pretratamiento desarrollado en el presente trabajo será implementado en un sensor de plasmón superficial para detección y cuantificación de arsénico (Proyecto Nanosens 5126, financiado por la Vicerrectoría de Investigaciones de la PUJ [13]). Este sensor está configurado en arquitectura tipo Kretschmann y será utilizado para monitorear y registrar en tiempo real In situ, concentraciones de arsénico presentes en fuentes de agua afectadas por actividad antropogénica. Este sistema que opera de manera autónoma, requiere que las muestras de agua que ingresan a la celda de flujo estén completamente libres de agentes químicos o material particulado capaces de producir interferencia con las mediciones correspondientes.

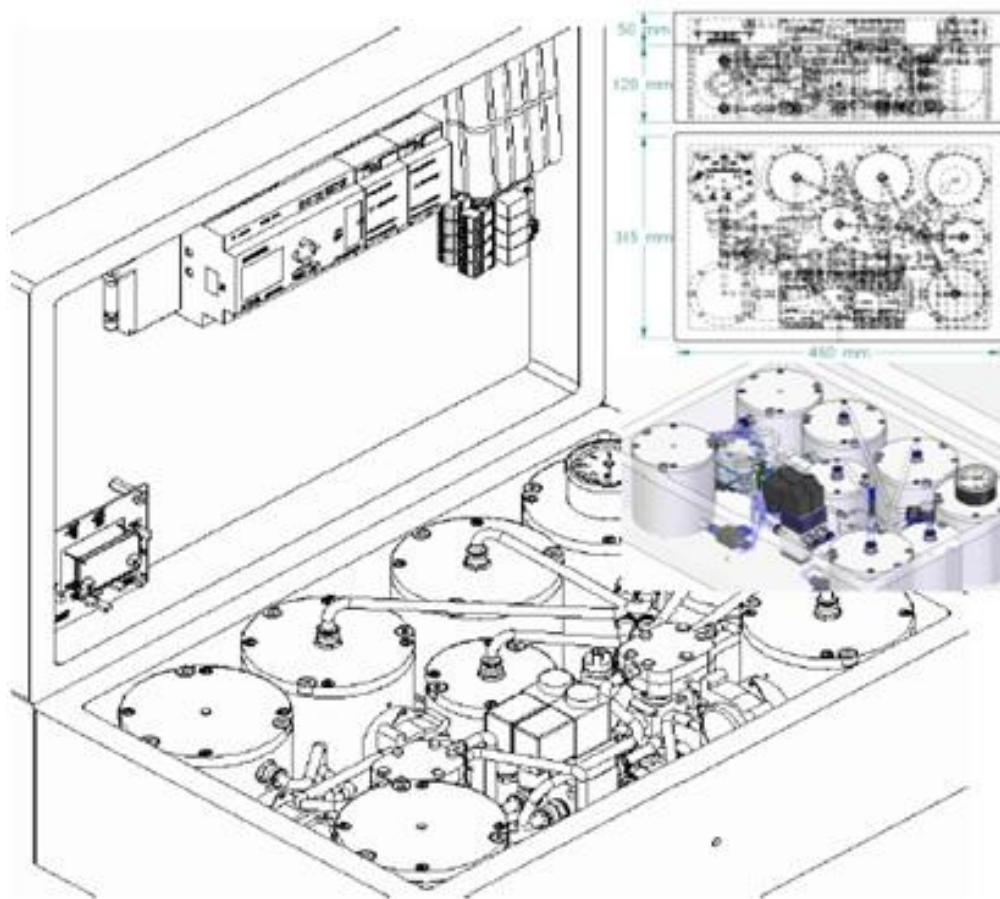


Fig 3.4 Sistema autónomo de funcionalización para asistir sensor de plasmón superficial. Fuente nanosens [56].

De otra parte, para detección de actividad celular con el uso de plasmón superficial requiere pretratamientos de las muestras que ingresan a la celda de flujo que contiene la superficie sensora.

4 MEDICIONES IN SITU DE CONTAMINANTES PRESENTES EN AGUA

4.1 Introducción

La Asociación Americana de Salud Pública (American Public Health Association, APHA), La Asociación Americana de Abastecimiento de Agua (American Water Works Association, AWWA), y la federación para el control de la polución de las aguas (Water Pollution Control Federation, WPCF), han establecido normas internacionales para la caracterización de la calidad del agua (APHA, AWWA, WPCF, 1992), las cuales se encuentran incluidas en los denominados Métodos normales para el examen de las aguas y aguas residuales (Estandar Methods For the Examination of Water and Wastewater), de común adopción por múltiples países del mundo.

La recolección, almacenamiento, preservación y transporte de las muestras de agua utilizadas para la realización del presente trabajo siguieron las recomendaciones y normatividad emitidas por las entidades anteriormente mencionadas.

En este capítulo se presentan los criterios y metodologías para selección de los puntos de recolección y manipulación de muestras de agua requeridas para la realización de este trabajo. De otra parte, se investiga el efecto sobre las superficies sensora de plasmón superficial causadas por el uso de muestras tomadas In situ. Esta información es requerida para establecer los criterios de diseño y fabricación del sistema de pretratamiento.

4.2 Recolección de muestras y análisis de parámetros

Ante todo se hace necesario establecer el tipo de ambientes a los que se ve expuesto el sensor cuando las mediciones se realizan in Situ. Esto exige identificar sitios de recolección suficientemente representativos de aquellos en donde se hará uso de sensores de plasmón superficial para detección de contaminantes de agua.

4.2.1 Selección de puntos de recolección

Se seleccionaron tres puntos de recolección, ubicados en la cuenca media del río Bogotá. Los primeros dos puntos corresponden a dos estaciones hidrometeorológicas de la Corporación autónoma regional de Cundinamarca CAR, las cuales son:

- **Pto 1:** Estación Puente la Virgen ubicada por la vía sub-cota, en las coordenadas geográficas: latitud $4^{\circ}, 48', 3,8'' N$ y longitud $74^{\circ}, 50', 57,8'' W$ a una altura de $2565m$. La estación puente la virgen es el primer punto del tramo de la cuenca media del río Bogotá.



Fig 4.1 Estación hidrometeorológica Puente la Virgen. Fuente: Google Maps.

- **Pto 2:** Estación Puente humedal Jaboque ubicada en la localidad de Engativá en el parque la Florida. Geográficamente se localiza entre el aeropuerto el

dorado, el río Juan Amarillo y la autopista Medellín. El humedal Jaboque hace parte de la cuenca salitre.

- **Pto 3:** El tercer punto se eligió a 100m adelante de la Estación Puente humedal Jaboque ubicada en el parque la Florida, como se muestra en la figura 4.1.

La estación puente la virgen se encuentra ubicada entre la cuenca alta y media del río Bogotá, mientras que los dos puntos restantes corresponden a la cuenca media. El río Bogotá en su cuenca alta y media recibe aguas residuales domésticas, vertimientos industriales y contaminación proveniente de actividades agropecuarias [38]. La contaminación proveniente de la industria y de otras actividades incluye materia orgánica, sales minerales, nitrógeno, contaminación bacterial y metales pesados con elementos traza como el arsénico.

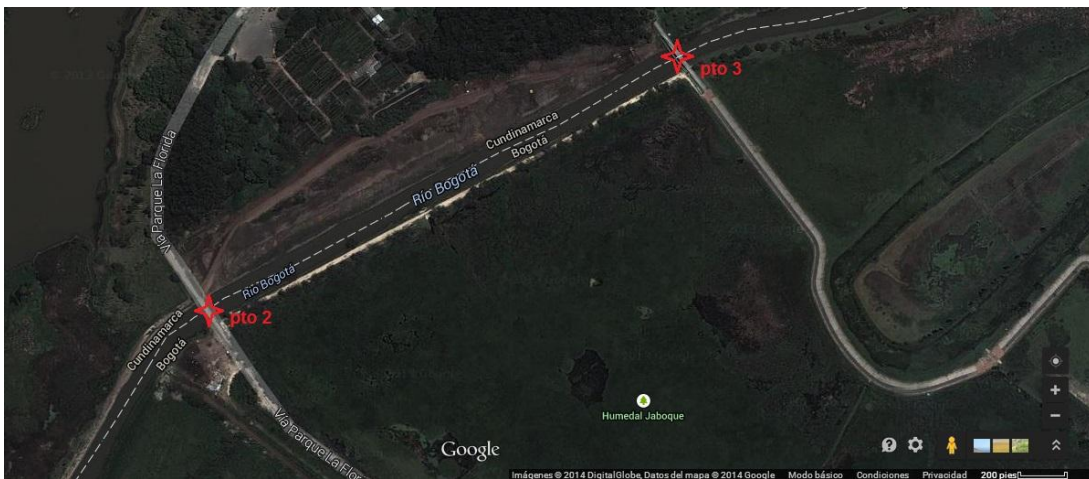


Fig 4.2 Estación hidrometereológica pto 2 Humedal Jaboque y pto 3 ubicado en parque la Florida. Fuente:

Google Maps.

(As), cadmio (Cd), cobalto (Co), cromo (Cr), cobre (Cu), hierro (Fe), mercurio (Hg), manganeso (Mn), níquel (Ni), plomo (Pb), estaño (Sn), cinc (Zn), y una amplia variedad de sustancias orgánicas e inorgánicas potencialmente tóxicas [39] [40].

La selección de los puntos de recolección se realizó tomando en cuenta los siguientes aspectos:

- La importancia que representa el río Bogotá para el país, así como el impacto de sus aguas, en algunas tareas agrarias que trasladan contaminantes presentes a suelos y alimentos agrícolas.
- Estos puntos de recolección resultan representativos para evaluar los ambientes de trabajo para sensores de plasmón superficial.
- El uso del sistema de pretratamiento puede ser implementado para realizar mapas de contaminación del río Bogotá con sensores de plasmón superficial (P. ej. nanosens).

4.2.2 Recolección de muestras

La recolección se lleva a cabo en el mes de Julio, para el cual se realizaron dos muestreos: El primer muestreo se realizó en el punto 1 (Estación Puente la Virgen) y en el punto 3 (Parque Florida), el segundo muestreo se realizó después de obtener los resultados obtenidos en la medición de parámetros (sólidos suspendidos y arsénico) correspondientes al primer muestreo.

En respuesta al bajo número de sólidos se optó por un tercer punto que fuera cercano a los dos puntos anteriores. Por esta razón se eligió la estación Puente humedal Jaboque ubicado en el parque la florida a una distancia de 100m del punto 3, mencionado anteriormente. Por cada punto se tomaron:

1. Estación parque la Florida: Se tomaron 2 muestras para análisis de sólidos suspendidos y tres muestras para medición de Arsénico.

2. Estación Puente la virgen: Se tomaron 3 muestras para análisis de sólidos suspendidos y tres muestras para medición de Arsénico.
3. Estación Pte Humedal Jaboque: Se tomaron 2 muestras para análisis suspendidos y una muestra para medición de Arsénico.

En la tabla 4.1 se muestra información acerca del número de muestra, identificación de la muestra (Id), fecha y hora de la toma de la muestra y parámetros a medir.

Id.	Punto de muestreo	Fecha	hora	Parámetro a medir
M10	Parque Florida	5-07-14	4:50 pm	Sólidos
M11	Parque Florida	5-07-14	5:00 pm	Arsénico y sólidos
M12	Parque Florida	5-07-14	5:10 pm	Arsénico y sólidos
M20	Puente la virgen	5-07-14	5:50 pm	Arsénico
M21	Puente la virgen	5-07-14	6:00 pm	Arsénico y sólidos
M22	Puente la virgen	5-07-14	6:10 pm	Arsénico y sólidos
M23	Puente la virgen	28-07-14	5:50 pm	Arsénico y sólidos
M30	Humedal Jaboque	28-07-14	4:45 pm	Arsénico
M31	Humedal Jaboque	28-07-14	5:00 pm	Sólidos
M32	Humedal Jaboque	28-07-14	5:10 pm	Sólidos

Tabla 4.1 Información de muestreo para cada estación.

Los recipientes empleados para la toma de muestras fueron suministrados por laboratorios ANTEK S.A, como se muestra en la figura 4.3.



Fig 4.3 Recipientes empleados para la toma de muestras.

Las características de cada recipiente, de acuerdo al parámetro de evaluación fueron:

- Para la medición de sólidos suspendidos se emplearon recipientes de polietileno, translucido con tapa de seguridad blanca y capacidad de 2000mL.
- Para la medición de Arsénico se emplearon recipientes de polietileno, translucido con tapa de seguridad roja y capacidad de 1000mL.

Por cada punto se identificaron puntos de recolección de la muestra de acuerdo a la zona como se muestra en la figura. En la estación puente la virgen se tomaron 2 muestras desde el puente con ayuda de una cuerda y un ladrillo que ayudara a sumergir el frasco, y dos muestras en forma directa a una profundidad de 10cm aproximadamente. En el parque la florida y Humedal Jaboque dos de las muestras se tomaron desde el puente y una muestra en forma directa desde la orilla a una profundidad de 10cm aproximadamente.



Fig 4.4 Estaciones de muestreo. Izquierda (Puente la virgen), centro (parque Florida), derecha (Humedal Jaboque).

Después de tomadas las muestras se siguieron las recomendaciones dadas por el laboratorio para la preservación de las mismas. Refrigeración para la medición de ambos parámetros y en el caso del arsénico se recomendaba la aplicación de ácido nítrico. Sin embargo los recipientes entregados por el laboratorio estaban preparados para la toma y preservación de la muestra. Terminada la toma de muestra se transportó al laboratorio para la medición de parámetros.

4.2.3 Caracterización de muestras de agua

La medición de sólidos suspendidos y detección de Arsénico se llevaron a cabo en laboratorios ANTEK S.A, mediante la orden No 30184.

El método de análisis empleado por el laboratorio para la medición de parámetros es STANDARD METHODS FOR THE EXAMINATION OF WATER WASTEWATER 22nd EDITION 2012, APHA, AWWA, WEF. La técnica analítica empleada para la detección de arsénico fue espectrometría de absorción atómica electrotérmica (E.A.A.E) y la medición del parámetro de sólidos suspendidos se realiza por la técnica analítica de SECADO GRAVIMETRICO a 103°C a 105°C (tabla 4.2) con acreditación bajo resolución No. 0463 del 09 de Abril de 2013 del IDEAM.

Descripción	Técnica analítica	Método
Sólidos suspendidos	Secado a 103 – 105 ^o C	SM 2540
Arsénico	E.A.A.E	SM 3113B, SM 3030

Tabla 4.2 Técnica analítica y método empleado por ANTEK S.A para medición de parámetros.

Los resultados obtenidos en la medición de parámetros, se muestran en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 y en las figuras 4.5 y 4.6 correspondientes a cada punto de monitoreo:

Parámetros	Unidades	M20	M21	M22	M23
Sólidos suspendidos	mg/L	nan	32	12	30
Arsénico	mg/L	0,00045	0,00040	0,00043	nan

Tabla 4.3 Resultados obtenidos en la medición de parámetros, Estación Puente la virgen.

Parámetros	Unidades	M10	M11	M12
Sólidos suspendidos	mg/L	nan	51	26
Arsénico	mg/L	0,00042	0,00043	0,00040

Tabla 4.4 Resultados obtenidos en la en la medición de parámetros, Estación Parque la Florida.

Parámetros	Unidades	M30	M31	M32
Sólidos suspendidos	mg/L	nan	1720	620
Arsénico	mg/L	0,00066	nan	nan

Tabla 4.5 Resultados obtenidos en la medición de parámetros, Parque la Florida – Humedal Jaboque.

En los tres puntos de monitoreo se detecta la presencia de Arsénico (Fig. 4.5) en concentraciones inferiores al límite recomendado por las autoridades ambientales (resolución 3957 de 2009 de SDA correspondiente a 0,1mg/L).

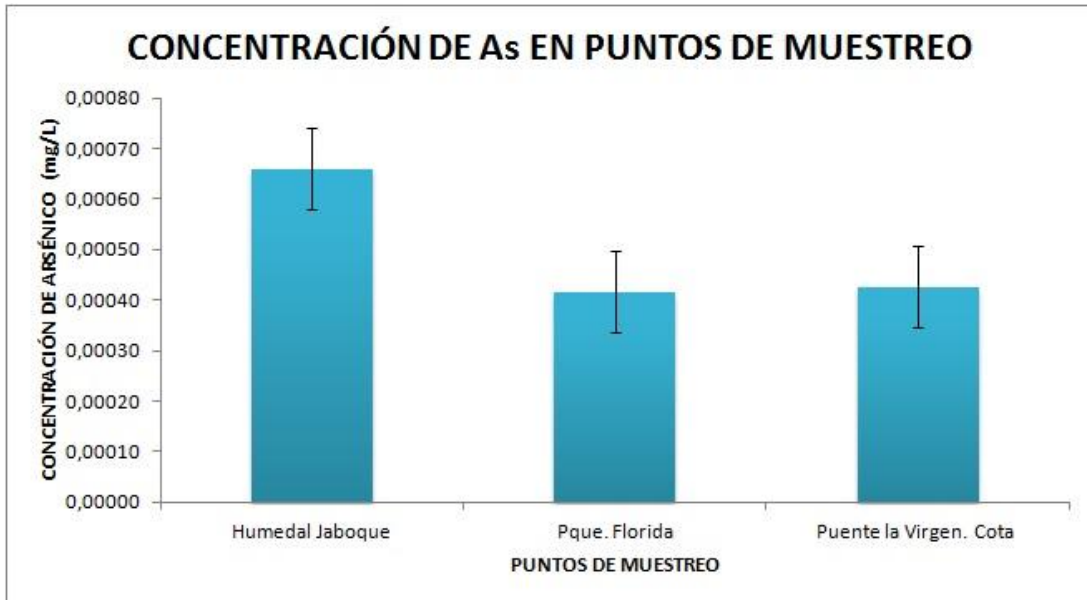


Fig 4.5 Concentración de Arsénico en las muestras de agua tomadas en los puntos seleccionados de recolección.

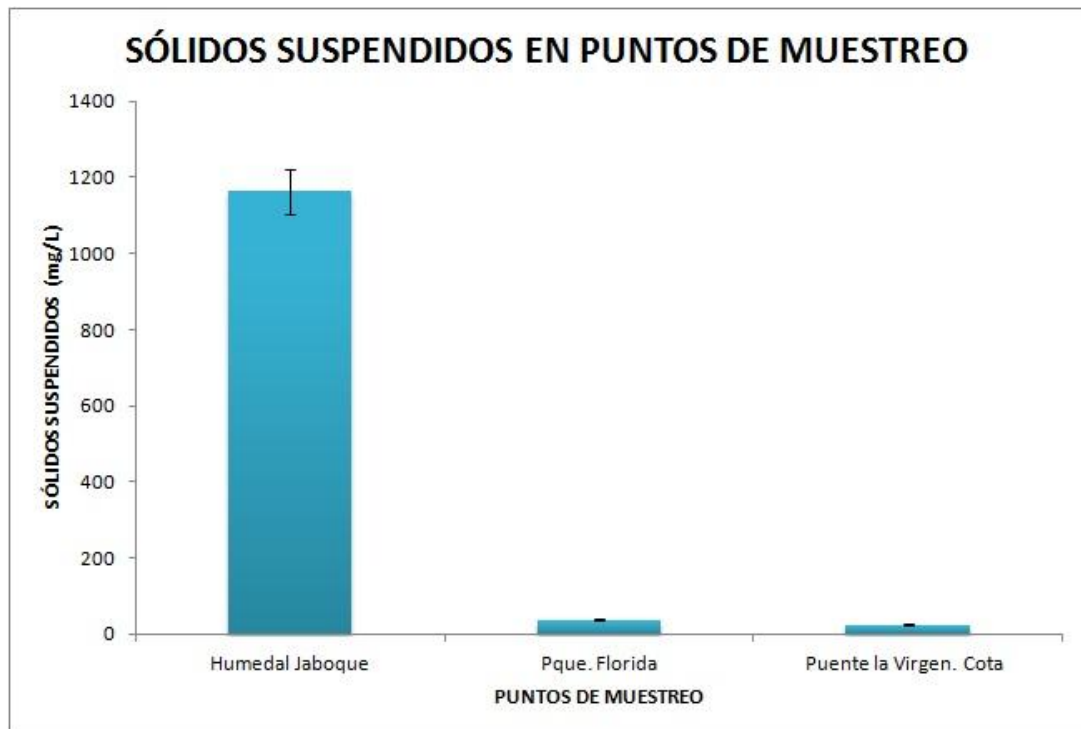


Fig 4.6 Concentración de sólidos suspendidos totales (SST), en las muestras de agua tomadas en los puntos seleccionados de recolección.

La presencia de sólidos suspendidos es sobresaliente puesto que presenta diferentes concentraciones para cada uno de los puntos de monitoreo. Por ejemplo, en la estación Puente La Virgen la concentración en sólidos es menor a la de la estación ubicada en el parque la Florida mientras que esta segunda estación es menor a la del Pte Humedal Jaboque (Fig. 4.6), la cual sobrepasa el límite recomendado de 600mg/L.

Para la realización de las pruebas con el sistema de pre tratamiento se escoge la tercera estación por tener el más alto contenido de sólidos suspendidos y concentración de arsénico.

4.3 Superficie sensora expuesta al agua tomada In situ

La caracterización de la superficie sensora para determinar los efectos causados por la presencia de material particulado y otros agentes químicos se realiza en el laboratorio de nanotecnología ubicado en el Instituto Geofísico de la Universidad Javeriana. Para esta caracterización se utiliza un espectrofotómetro Shimadzu UV-Visible 2600 dotado con esfera de integración para medición de transmitancia en películas delgadas.

4.3.1 Superficie de oro sensora

Los sustratos de oro para los estudios correspondientes se fabrican con la técnica de *Sputtering* sobre vidrio Corning, usando un sistema AJA-ATC 1800 y presión base de 10^{-7} Pa. Para garantizar la adhesión de la película de oro sobre la superficie de vidrio, se deposita una capa de titanio puro de 5 nm de espesor. Con el tiempo de deposición se controla el espesor de la película, la cual es de 50 nm. Este valor es requerido para utilizar en estudios posteriores estos sustratos en configuraciones de plasmón superficial.

Para caracterización por difracción por rayos-X, la película se coloca perpendicularmente a la base del porta muestras. Se utiliza como blanco un ánodo de Cu para obtener una longitud de onda de $1,54 \text{ \AA}$. El patrón de difracción obtenido se muestra en la figura 4.7 De la ley de Bragg y a partir del valor de la constante de red para el oro, se obtienen los índices de Miller para los picos correspondientes. El patrón XRD de la película de oro sobre superficie de vidrio muestra picos de difracción correspondientes a (111), (200), (220) respectivamente. El pico de difracción de mayor intensidad corresponde al plano Au (111), se localiza en $38,3^\circ$ y es paralelo a la superficie de vidrio. Los picos (200) y (220) de menor intensidad se localizan en $44,4^\circ$ y $64,8^\circ$ respectivamente. Esta distribución que corresponde a una estructura cúbica centrada en las caras (JCPDS04-0783) que permite verificar experimentalmente que se trata de una superficie del tipo fcc (111).

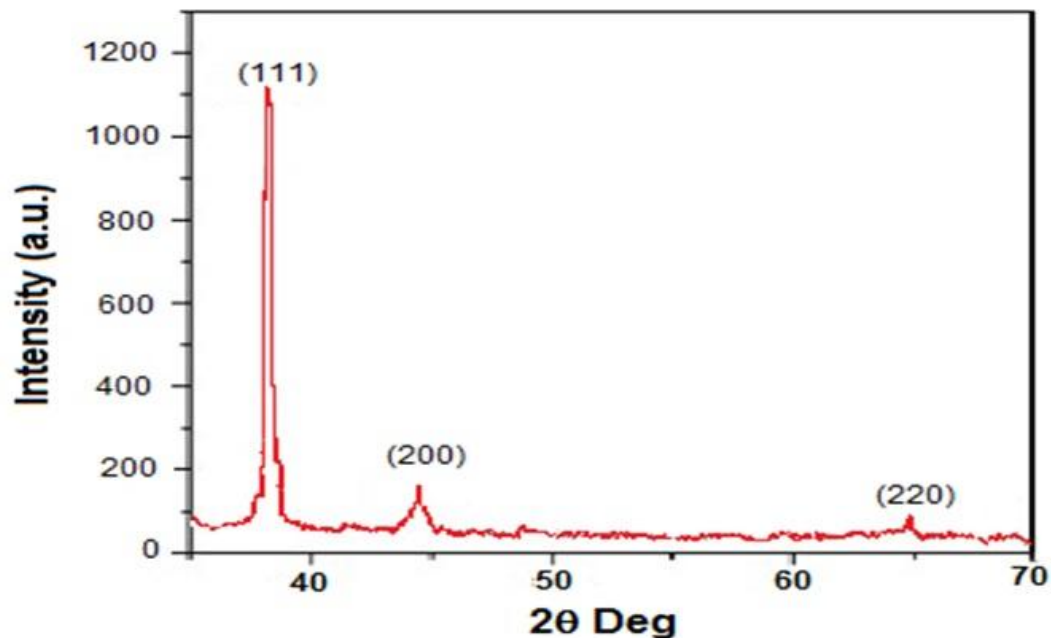


Fig 4.7 Patrón de difracción de rayos-x del sustrato de oro. Según la configuración de los picos, se trata de una superficie de tipo fcc (111).

4.3.2 Celda de flujo

Para la realización del estudio experimental del efecto que produce una muestra de agua tomada *In situ* sobre la superficie sensora, se diseña y construye una celda de flujo con las siguientes especificaciones:

Se utiliza una placa de acrílico de 9cm de largo, 4,5cm de ancho y 2mm de profundidad. A esta placa se le labran pocetas rectangulares de 1mm de profundidad y 2,2 cm de lado (figura 4.8). Cada poceta se cubre con una lámina de vidrio y se ajustan agujeros de acceso a las mismas. Se fabrican dos pocetas para realizar trabajo simultáneo con dos muestras.

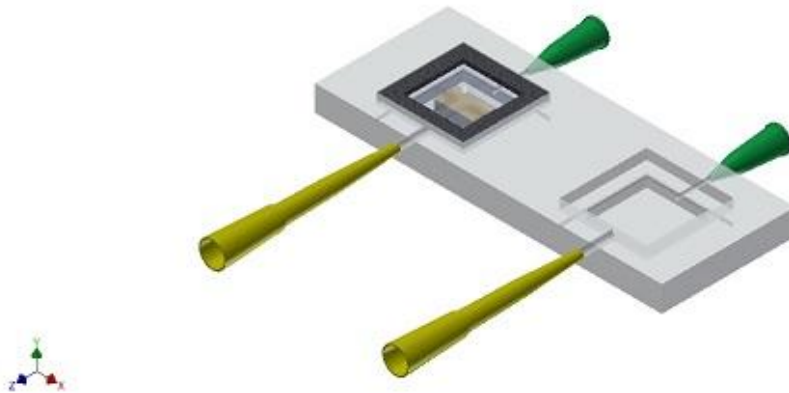


Fig 4.8 Celda de flujo diseñada para estudios de contaminación de la superficie sensora.

4.3.3 Montaje experimental

La lámina de oro se coloca en la poceta correspondiente y se expone a un flujo de agua tomada *In situ*. El agua se hace fluir con caudal y duración como parámetros de interés. El caudal puede ser controlado por una bomba de jeringa como la que se indica

en la fotografía de la figura 4.9 La superficie sensora se puede disponer perpendicular al campo gravitacional en el mismo sentido o en sentido opuesto.



Bomba de Jeringa

Fig 4.9 Montaje experimental para evaluar los efectos de exposición de la superficie sensora a muestras de agua tomadas In situ.

4.4 Diagnóstico de contaminación de la superficie sensora

Con mediciones de transmitancia de la superficie de oro sensora se hace posible establecer la deposición de material particulado y adherencia de otros agentes presentes en muestras de agua tomadas In situ. Para mediciones de transmitancia se hizo uso de un espectrofotómetro Zhimadzu UV-2600 dotado con esfera integradora ISR-2600Plus con ángulo de incidencia de luz $0^\circ/8^\circ$ rango de longitud de onda 220 a 1400 nm.

Para un flujo constante de 0.2 mL/s y tiempos de 0, 5, 15, 25 y 50 minutos se registraron las curvas de transmitancia para el sustrato de vidrio que contiene la superficie sensora para muestras de agua tomadas en los tres puntos de recolección seleccionados. La grafica de la figura 4.10 muestra las curvas de transmitancia para el caso de la estación 3. Para $t = 0$, que corresponde a la superficie de oro sin exponer al flujo de agua, se aprecia un valor de máxima transmitancia (mínima absorbancia) para una longitud de onda de 508 nm. Para valores del espectro de luz

correspondientes a UV e IR cercano, la transmitancia se reduce drásticamente. Esto significa que la lámina de oro absorbe radiación eficientemente en estos rangos del espectro de luz. Para $t=5$ min, la curva de transmitancia obtenida presenta el mismo valor de longitud de onda de máximo pico que para el caso anterior. Sin embargo se hace apreciable un cambio significativo en el valor de la transmitancia, que para la longitud de onda de 508nm, pasa de 1363 a 652 (tabla 4.6).

Estación	Id	Tiempo (min)	λ nm	%T
Puente la virgen	C5	5	508,71	1372,570
Puente la virgen	C15	15	511,85	581,324
Puente la virgen	C25	25	515,45	537,108
Puente la virgen	C50	50	511,85	502,200
Parque florida	F1-5min	5	510,05	838,658
Parque florida	F1-15min	15	513,65	638,150
Parque florida	F1-25min	25	511,85	631,155
Parque florida	F1-50min	50	511,85	519,244
Humedal Jaboque	F2-5min	5	511,85	654,470
Humedal Jaboque	F2-15min	15	511,85	607,841
Humedal Jaboque	F2-25min	25	513,65	572,868
Humedal Jaboque	F2-50min	50	513,65	498,261

Tabla 4.6 Valores de transmitancia %T y longitud de onda λ para la placa de oro en cada intervalo de tiempo.

Se presenta una pérdida en la transmitancia de 48 % lo que significa un incremento drástico en la absorbancia. Esto por supuesto debido a la presencia de agentes químicos y material particulado sobre la superficie sensora. Este cambio ya es indicativo de los efectos que causa una muestra de agua sin pre tratamiento en la superficie sensora.

Para los demás tiempos, los espectros de transmitancia muestran descensos en su valor. Una gráfica de estas pérdidas en la transmitancia para la longitud de onda de pico máximo se muestra en la figura 4.10.

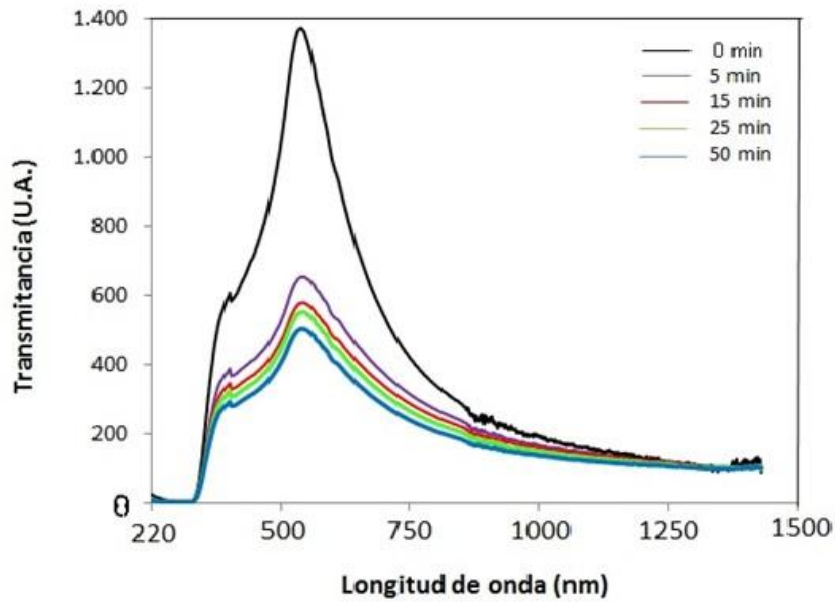


Fig 4.10 Espectros de transmitancia para la superficie sensora expuesta a flujos de agua tomadas de la In situ de la estación 3 para tiempos de 0, 5, 15, 25 y 50 minutos respectivamente.

Como se puede observar en la figura 4.11, se presenta un decaimiento exponencial en la transmitancia a medida que se incrementa el tiempo de exposición de la superficie sensora con la muestra de agua. A medida que se incrementa el tiempo, se va reduciendo drásticamente la adsorción de agentes químicos y deposición de material particulado. Para tiempos mayores a 1 hora se produce una reducción significativa en los cambios de transmitancia, indicativo de un estado de saturación en la contaminación de la superficie sensora.

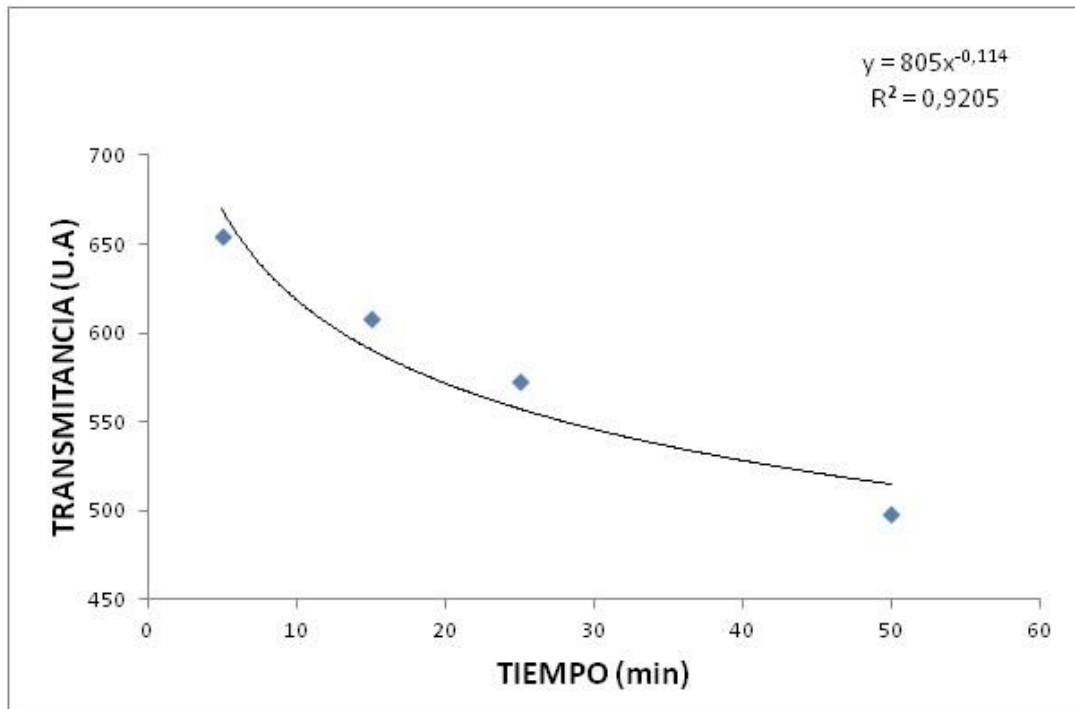


Fig 4.11 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para longitud de onda de 508nm en función del tiempo de exposición.

Las gráficas de las figuras 4,12 - 4,15 muestran el comportamiento de la transmitancia para las estaciones 1 y 2 respectivamente. Es claro que la que mayores cambios registra en la absorbancia corresponde a la muestra de agua recolectada de la estación 3, la cual es seleccionada para el diseño y construcción del sistema de pretratamiento.

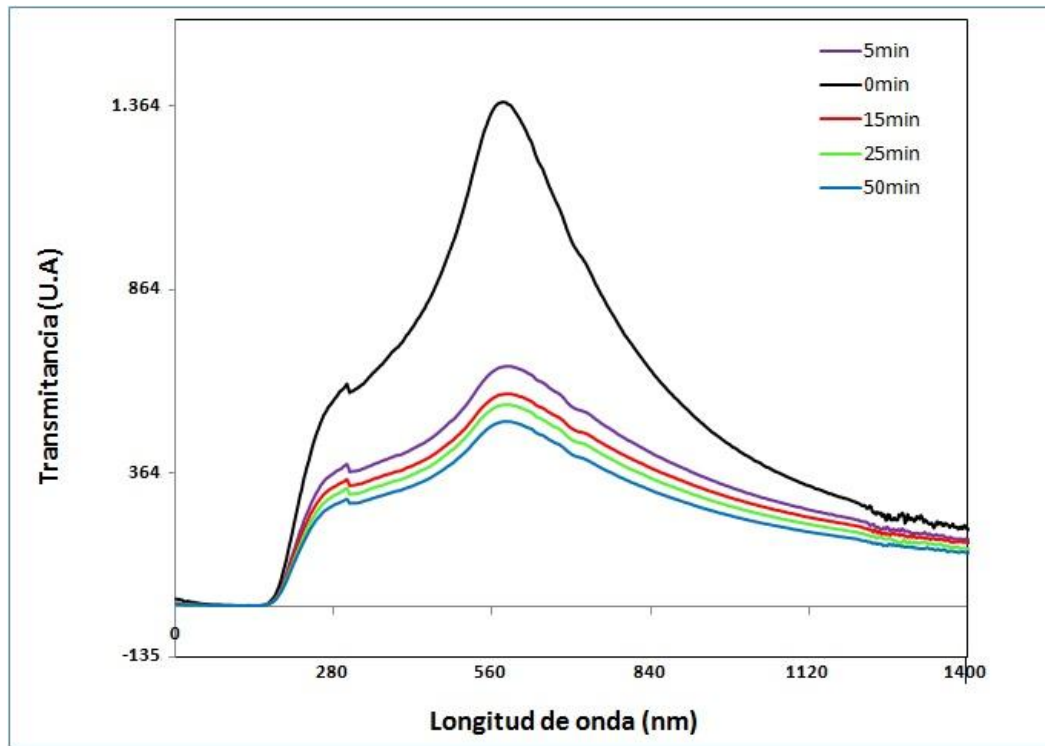


Fig 4.12 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación de Cota.

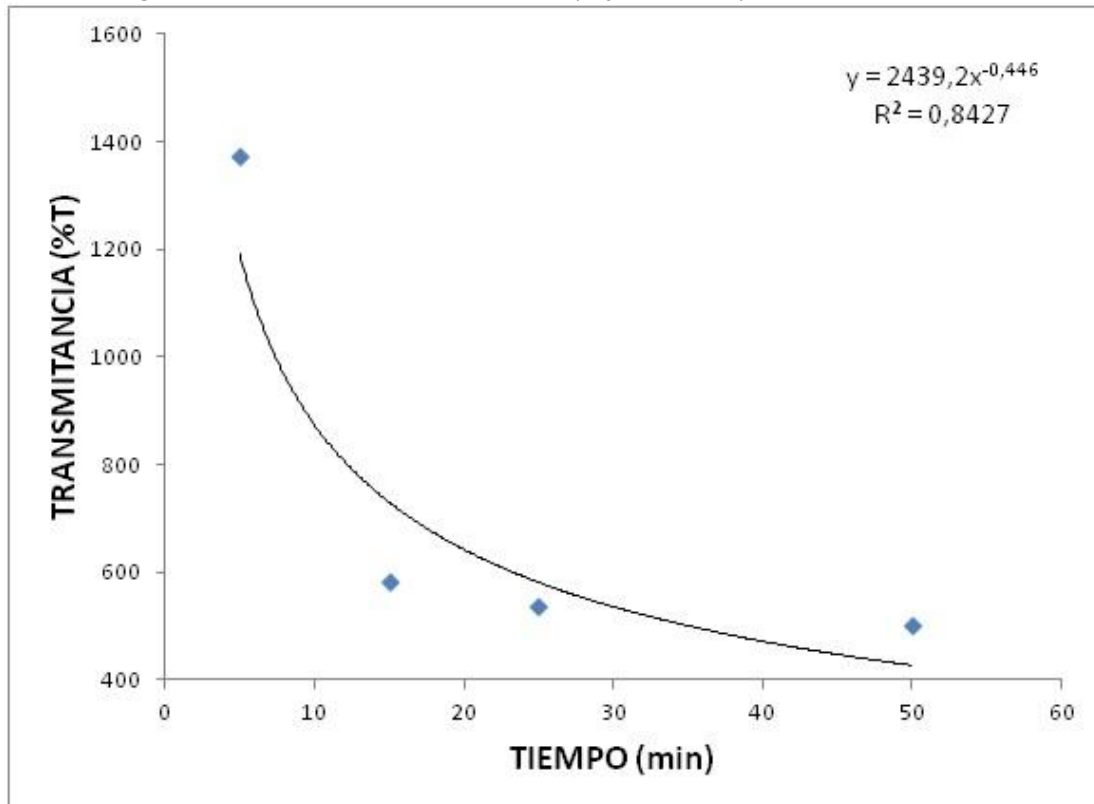


Fig 4.13 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación de Cota.

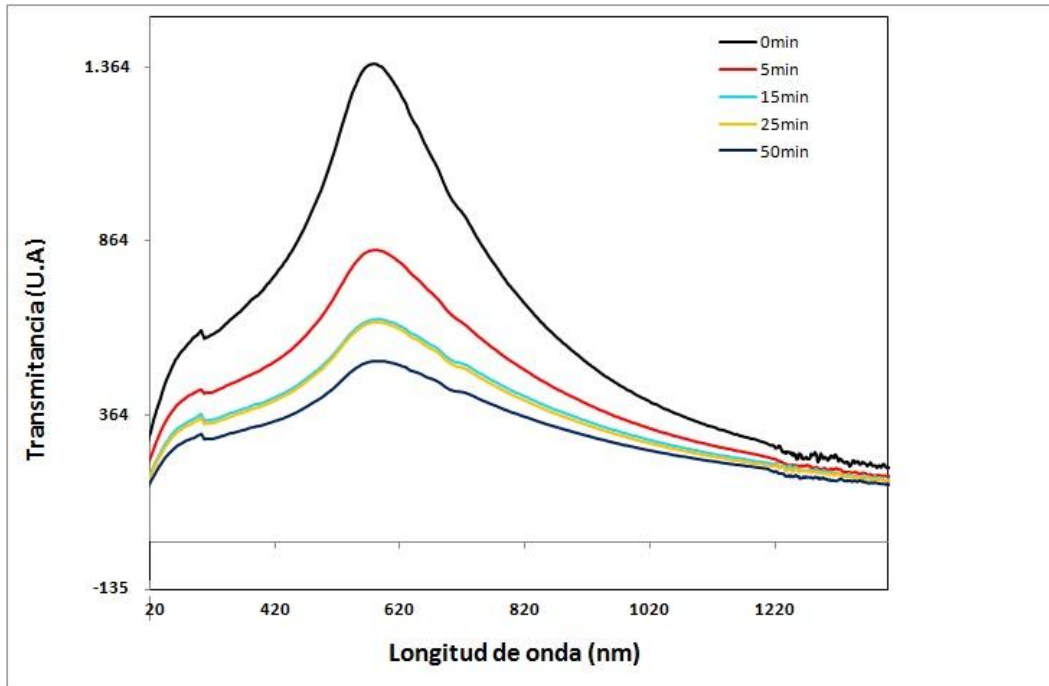


Fig 4.14 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación del Parque la Florida.

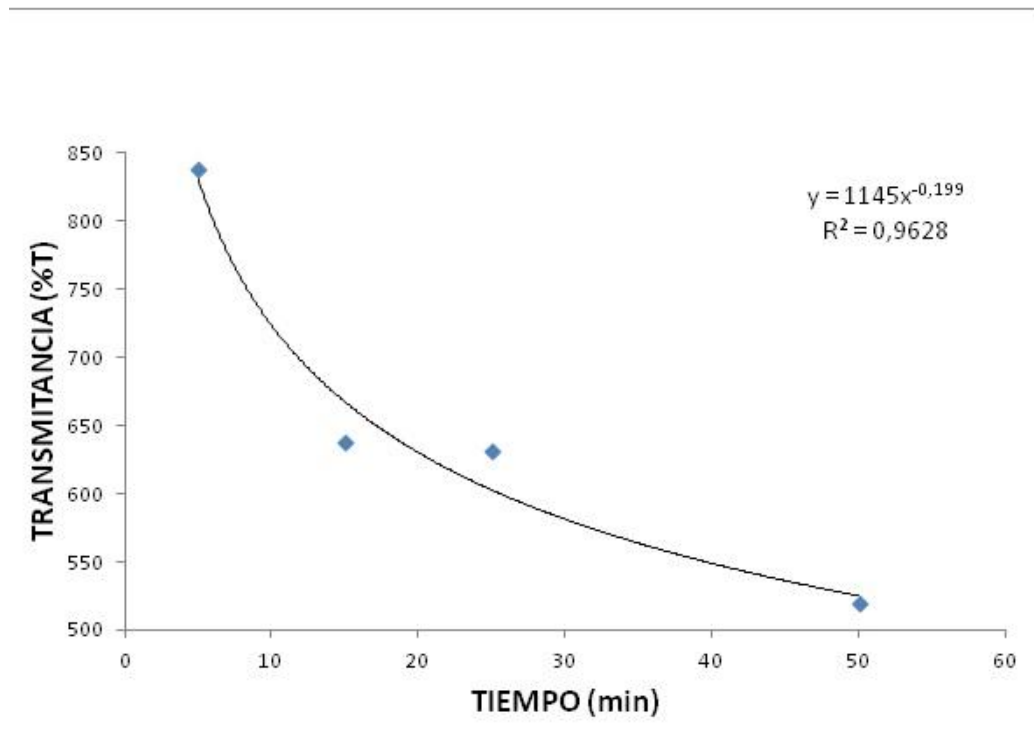


Fig 4.15 Evolución de la transmitancia en la superficie sensora para la estación del Parque la Florida.

Con microscopía óptica se registran las superficies sensoras para determinar la presencia de material particulado depositado durante el tiempo de exposición. En las fotografías de la figura 4.16 se muestra la presencia de material particulado para 25 y 50 minutos de exposición respectivamente. Cabe anotar que por efectos de la gravedad, se espera que la deposición de material particulado sea mayor cuando la superficie se coloca mirando hacia arriba con el flujo de agua circulando encima. Sin embargo no se presentan variaciones significativas con el cambio de orientación tal como se presenta el capítulo 5.

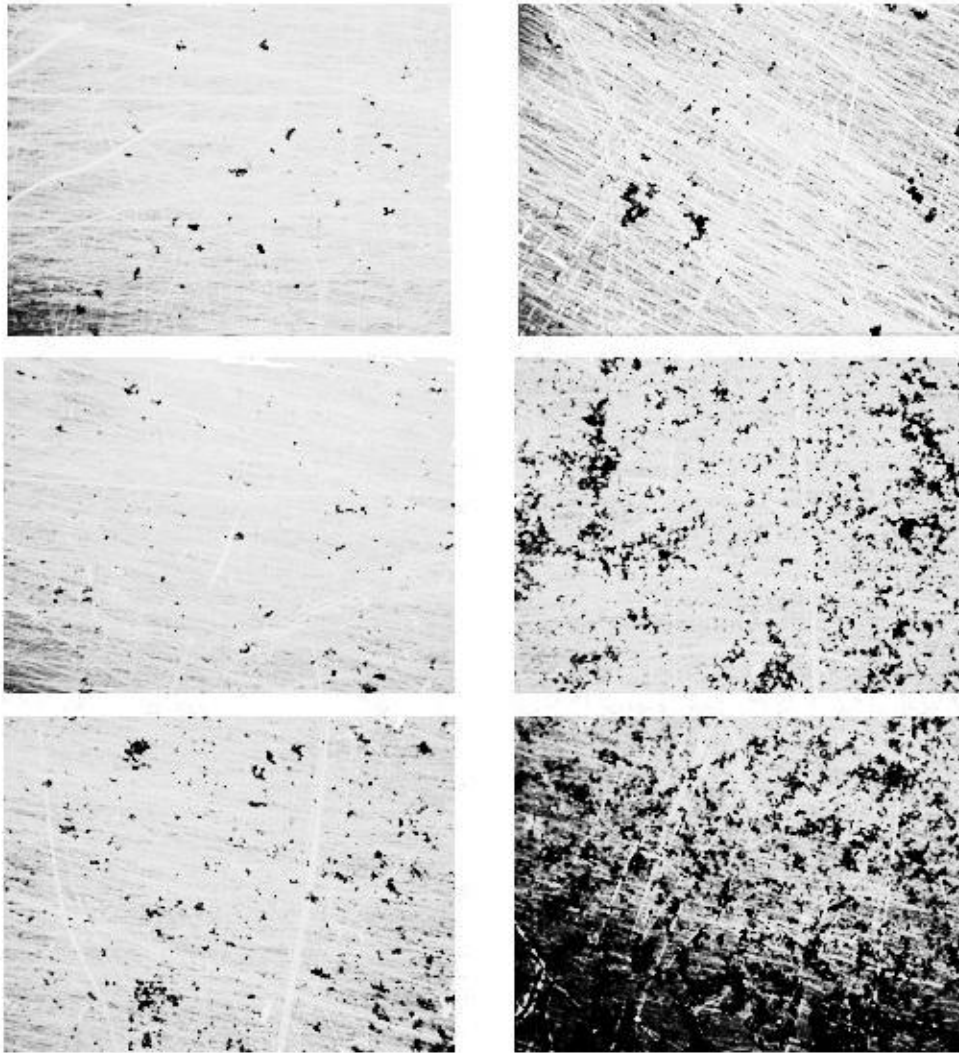


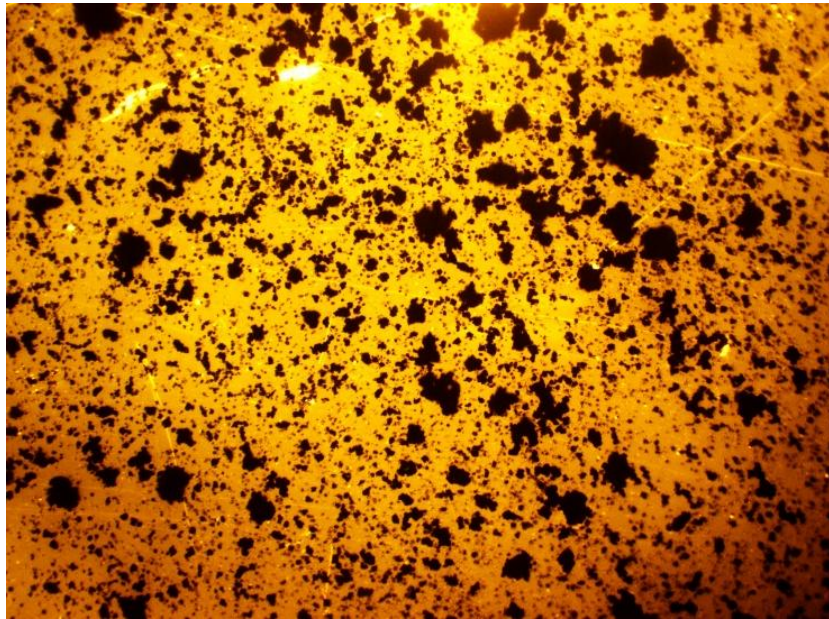
Fig 4.16 Fotografías tomadas con microscopía óptica de la superficie sensora ex- puesta a la muestra de agua para 25 y 50 min.

De los resultados previamente presentados, se concluye que los efectos causados por el uso de muestras de agua tomadas *In situ* sobre la superficie sensora, impiden que el sensor pueda ser utilizado directamente para medición de arsénico en agua sin previo tratamiento de la muestra. Esto justifica el desarrollo de un sistema de pre-tratamiento portable y de bajo costo como el que se propone en el presente trabajo que permita ser operativo sensores de plasmón superficial en mediciones directas de aguas bajo caracterización.

Las mediciones fueron realizadas igualmente con superficies de oro fcc (111) funcionalizadas con Dithiothreitol (DTT) – molécula utilizada en la superficie sensora para identificar y fijar arsénico – La funcionalización se realiza siguiendo el protocolo desarrollado en [61]. Previo a la funcionalización los sustratos se someten a un protocolo de lavado con ataque químico por inmersión en solución piraña – $3\text{H}_2\text{SO}_4$ (98%): $1\text{H}_2\text{O}_2$ (40%) – Las monocapas son auto-ensambladas en concentraciones de DTT de 10mM (concentración típica para fijación de arsénico con sensibilidad de detección del sensor de 5 ppb). El tiempo de funcionalización es de 4 horas. En la figura 4.17 se muestran fotografías tomadas con microscopio óptico de una superficie de oro funcionalizada con DTT y expuesta a la muestra de agua tomada *In situ* por un tiempo de 20 min. Se corrobora nuevamente que la fijación de material particulado y demás agentes presentes en la muestra de agua afectan la superficie. Los espectros de transmitancia para este caso de superficies funcionalizadas producen resultados similares a los obtenidos en la fig 4.10.



a)



b)

Fig 4.17 a) Fotografía óptica X40 de una superficie de oro funcionalizada con DTT. b) Fotografía óptica X40 de una superficie de oro funcionalizada con DTT y expuesta durante 20 min a una muestra de agua de la estación 3.

5 DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO

5.1 Introducción

El proceso de diseño y elaboración del sistema de pre tratamiento se realizó a partir de la ruta de trabajo que se propone al inicio de este capítulo teniendo en cuenta características diferenciales y resultados esperados.

El capítulo que se presenta a continuación, está conformado por dos secciones: Sección de diseño en la que se muestra la selección de materiales empleados en la elaboración del sistema de pre tratamiento así como La arquitectura del sistema y funcionamiento de sus componentes. La segunda sección resalta aspectos importantes en la elaboración del sistema tales como: i) criterios empleados en la construcción del dispositivo, ii) selección de materiales y caracterización para la configuración del filtro primario, iii) síntesis de nanotubos de carbono, caracterización y elaboración del filtro secundario.

5.2 Protocolo de trabajo

El protocolo empleado para el desarrollo del diseño y elaboración del sistema de pre tratamiento para asistir sensores de plasmón superficial se muestra en el diagrama de la figura 5.1.

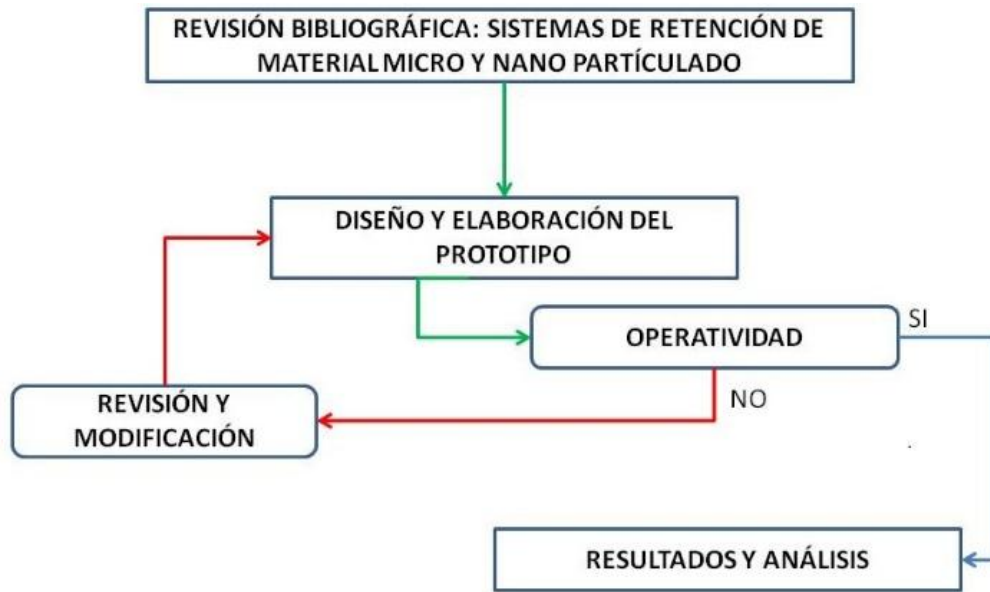


Fig 5.1 Diagrama metodológico para el diseño y elaboración del prototipo.

Este protocolo inicial se explica a continuación:

1. Identificación de los posibles sistemas capaces de cumplir con los requisitos de retención selectiva de material particulado y otras especies químicas. Para esto se realiza una revisión bibliográfica exhaustiva, para obtener información sobre el estado del arte en desarrollo e implementación de materiales y sistemas capaces de pre tratar las muestras de agua que faciliten el uso In situ de sensores de plasmón superficial (Cap. III).

Dentro de los sistemas que se habían propuesto en el anteproyecto estaban:

- i) Uso de microcanales para separación selectiva de material particulado y
- ii) Uso de filtros con barrera selectiva de material particulado y agentes químicos. Esta información fue de gran importancia para elaborar un mapa de ruta necesario para la fase de diseño y construcción del sistema de pre tratamiento.

2. Una vez escogido el tipo de sistema para ser implementado en mediciones *In situ* con sensores de plasmón superficial, se procedió a identificar las características diferenciales que debe cumplir el dispositivo:
 - El dispositivo debe ser portable, modular (las piezas que lo conforman pueden ser retiradas o integradas al sistema con facilidad), resistente al uso en condiciones de campo, durable, de bajo costo y de muy bajo impacto en ambiente y en seres vivos.
 - Los materiales elegidos para el pre tratamiento de las muestras de agua, deben ser selectivos con el tipo de iones que pueden alcanzar la celda de flujo del sensor de plasmón superficial, durables, capaces de retener material particulado, agentes químicos y biológicos que no produzcan cambios en el índice de refracción en la interface del sustrato de oro donde se realiza las tareas de sensado por resonancia de plasmón superficial (Cap. IV).
3. Con los resultados obtenidos en el cuarto capítulo acerca de la presencia de sólidos suspendidos para identificar la estación de mayor representatividad (Cap. IV), la cual fue la estación del Humedal Jaboque con un promedio de $1163,5\mu\text{g/L}$ se determinó la necesidad de desarrollar un sistema con dos filtros de pre tratamiento: Un filtro primario, el cual debe estar diseñado para eliminar material particulado (Sólidos suspendidos y agentes biológicos) de tamaños micro y nanométrico y un filtro secundario que debe cumplir con dos tareas principales: i) suprimir material residual que atraviesa la barrera del filtro primario y ii) filtrar agentes iónicos que puedan interferir en la detección de un analito específico en la superficie sensora de oro por falta de selectividad en el sustrato de detección y fijación. Así por ejemplo, se requiere retener iones de mercurio Hg(II) y de Pb(II) pero permitir el paso de iones de As(III)

para realizar detección selectiva de arsénico en muestras de agua que contienen los tres tipos de iones (Fig. 5.2).

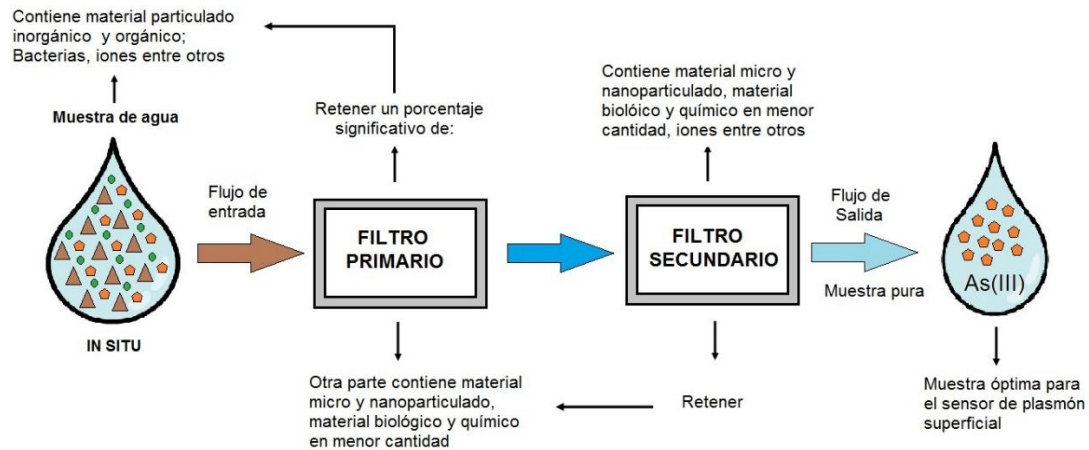


Fig 5.2 Esquema del funcionamiento del diseño.

4. Con las exigencias mencionadas anteriormente, se realizó un estudio comparativo de los diferentes materiales identificados soportado con tareas de caracterización, que permitió establecer los criterios de elección correspondientes.
5. Se diseñó el sistema modular de pre tratamiento de acuerdo a los resultados y avances obtenidos de las tareas anteriormente mencionadas.
6. Se construyó un prototipo experimental modular de pre tratamiento.
7. Finalmente se realizaron las tareas de calibración y evaluación en uso y rendimiento de acuerdo con las exigencias propuestas en este trabajo (Cap. VI).

5.3 Diseño de prototipo

5.3.1 Estudio cualitativo de materiales

Para la elaboración del diseño se identificaron las ventajas y desventajas de algunos materiales que pudieran dar cumplimiento a las características diferenciales del dispositivo. Tales como el vidrio y polipropileno, los cuales son candidatos iniciales para la construcción del dispositivo. También se caracterizaron materiales absorbentes tales como el carbón activado y el algodón y finalmente los filtros de tela o papel comúnmente empleados para la retención de material particulado. Los materiales se muestran a continuación en la tabla 5,1.

MATERIAL	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Vidrio	i) Material transparente, ii) Material compacto y homogéneo, iii) Material resistente, iv) Mal conductor, v) Accesible en el mercado, vi) Costo variable.	i) Fragilidad El vidrio templado no puede cortarse. ii) Requiere calentarlo a altas temperaturas y dejar enfriar.
Polipropileno	i) Resistencia, ii) Flexibilidad, iii) Económico, iv) Fácil acceso en el mercado, v) Puede ser transparente, vi) Desagradable, vii) Accesible a manipulación y cortes.	ii) Degradación.
Carbón activado	i) Material absorbente que remueve materia orgánica (DBO_5), sólidos suspendidos totales (SST), compuestos orgánicos entre otros, ii) Fácil acceso en el mercado.	i) Puede remover As y otros metales pesados. ii) Saturación en los poros, disminuyendo la eficiencia del sistema.

Algodón	i) Absorbente, ii) Alta resistencia al rasgado, iii) Textura suave, iv) No acumula electricidad estática, v) No retiene metales, vi) Degradable, vii) Bajo costo.	ii) No es reutilizable
Filtros de papel o tela	i) Porosidad, ii) Alta capacidad de retención de sólidos iii) Resistente a la humedad, iv) Velocidad de flujo.	<ul style="list-style-type: none"> • Requiere un tratamiento previo

Tabla 5.1 Caracterización cualitativa de materiales en estudio para selección.

5.3.2 Selección de materiales para la elaboración del prototipo

Los materiales para la elaboración del dispositivo y composición de las etapas de filtración primaria y secundaria fueron seleccionados a partir de un estudio cualitativo y cuantitativo de materiales anteriormente mencionados (tabla 5.1).

1. Material que compone las piezas del dispositivo:

- Polipropileno. Este material fue empleado para la conformación del cuerpo del sistema y elaboración de partes tales como tapones de conexión. Dentro de las características más representativas para su escogencia se destacan: i) La resistencia mecánica y química del material que debe garantizar un uso seguro del dispositivo en mediciones tomadas en campo. ii) De fácil adquisición en el mercado y iii) de fácil manejo como materia prima para manufactura [41] [42] [43].

2. Etapa de filtración primaria

- Filtro de retención de material particulado. Está conformado por un pequeño cilindro hueco hecho en polipropileno con agujeros a lo largo de la superficie para permitir paso al flujo de agua. La superficie del filtro permite un recubrimiento de 3,5cm de largo por 0,8cm de ancho de una malla de acero inoxidable que contribuye con retención de material particulado de mayor tamaño.

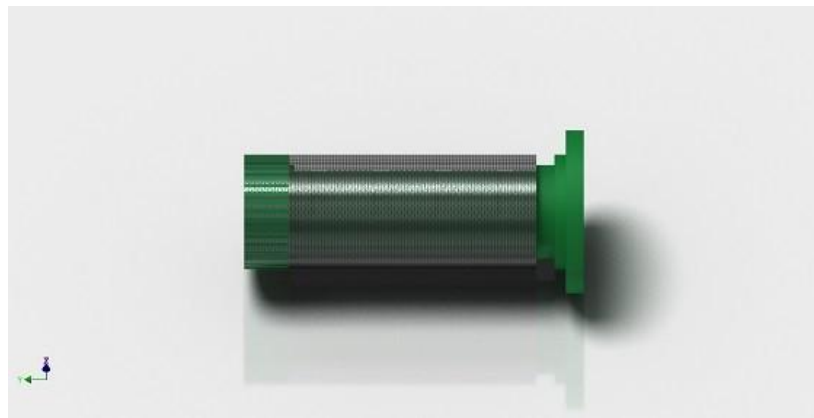


Fig 5.3 Filtro de retención de material particulado de mayor tamaño.

Parámetro	Descripción
Largo	2,05cm
Diámetro interior	0,86cm
Diámetro exterior	0,63cm

Tabla 5.2 Especificaciones del filtro de entrada.

La malla utilizada (tabla 5.3) para recubrir este primer filtro es de acero inoxidable No 100 que asegura una alta resistencia a la corrosión y en consecuencia larga duración. Estas mallas se emplearon por: i) su facilidad de limpieza y mantenimiento, ii) capacidad de filtración, iii) resistencia a la oxidación ante la presencia de ácidos u otros agentes químicos.



Fig 5.4 Mallas de acero inoxidable.

Parámetro	Descripción
D : Diámetro del alambre en mm	0,1mm
w: Distancia entre 2 alambres contiguos	50mm
S % : Porcentaje de área útil	30,3
Largo de la malla	34,4mm
Ancho de la malla	17,75mm
Área de la malla	610,6mm ²

Tabla 5.3 Especificaciones de la malla en acero inoxidable.

Una segunda etapa del filtro primario está constituida por un filtro cilíndrico con un material adsorbente de micro y nano partículas así como agentes químicos y biológicos. Para la escogencia de este material de acuerdo a la tabla 5.1 se seleccionó una matriz de fibras de algodón comercial. Los criterios empleados para esta selección son los siguientes: i) Es un material absorbente de gran utilidad en la retención de sólidos para muestras de agua tomadas In situ, ii) puede ser funcionalizado para la retención selectiva de metales pesados, tal como se reporta en [44] [45], iii) no presenta retención de As (cuando no está activado tal como será demostrado), iv) es un material de bajo costo con facilidad de acceso en el mercado, v) es de fácil manipulación vi) es un material de fácil degradación, siendo este último (bajo impacto ambiental en seres vivos) uno de los principales criterios de selección de materiales para la configuración del sistema de pretratamiento.[46][47][48][49][50][51].

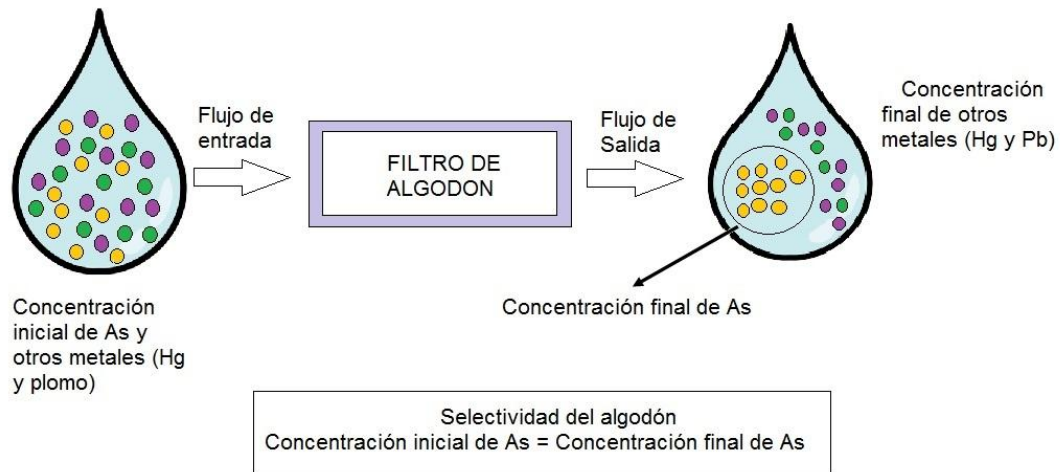


Fig 5.5 Proceso de selectividad del Algodón como material absorbente.

Para definir si el algodón es un material óptimo que no modifica la concentración de As y retiene un número significativo de material particulado, se realiza un análisis de concentración de As y sólidos suspendidos, para una muestra de 500ml de agua de la estación Humedal Jaboque, siendo la estación más representativa en términos de sólidos (Cap. IV) a la cual se le agregó una concentración de 1ppm de As. Cabe resaltar que para esta medición se emplea un tubo de 6,5cm de largo y radio interior de 0,95cm al de cual se le agrega una cantidad de masa correspondiente a 2,8960g de algodón. Los resultados obtenidos se muestran a continuación.

Parámetro	Técnica	Método	C ₀ (mg/l)	C _f (mg/l)	Retención %
As	E.A.A.E	SM 3113B	0,910	0,894	2,2 %
SST	Gravimétrica	SM 2540D	1163,5	14	98,8 %

Tabla 5.4 Resultados de concentración de As y SST antes (C₀) y después (C_f) de la filtración con algodón.

De acuerdo a los resultados obtenidos, el método de espectroscopia de absorción atómica detectó una concentración inicial de As (C₀) de 0,910mg/L mientras que la concentración de salida empleando el algodón como filtro (C_f) es de 0,89mg/L, lo cual indica una pérdida de concentración del 2,20 % que está dentro del rango de precisión de la técnica empleada (Fig. 5.6) Mientras que la concentración inicial (C₀) de sólidos fue en promedio de 1163,5mg/L y la concentración de salida empleando el algodón

como filtro (C_f) indica un resultado de 14mg/L obteniendo una retención del 98,8 % de sólidos.

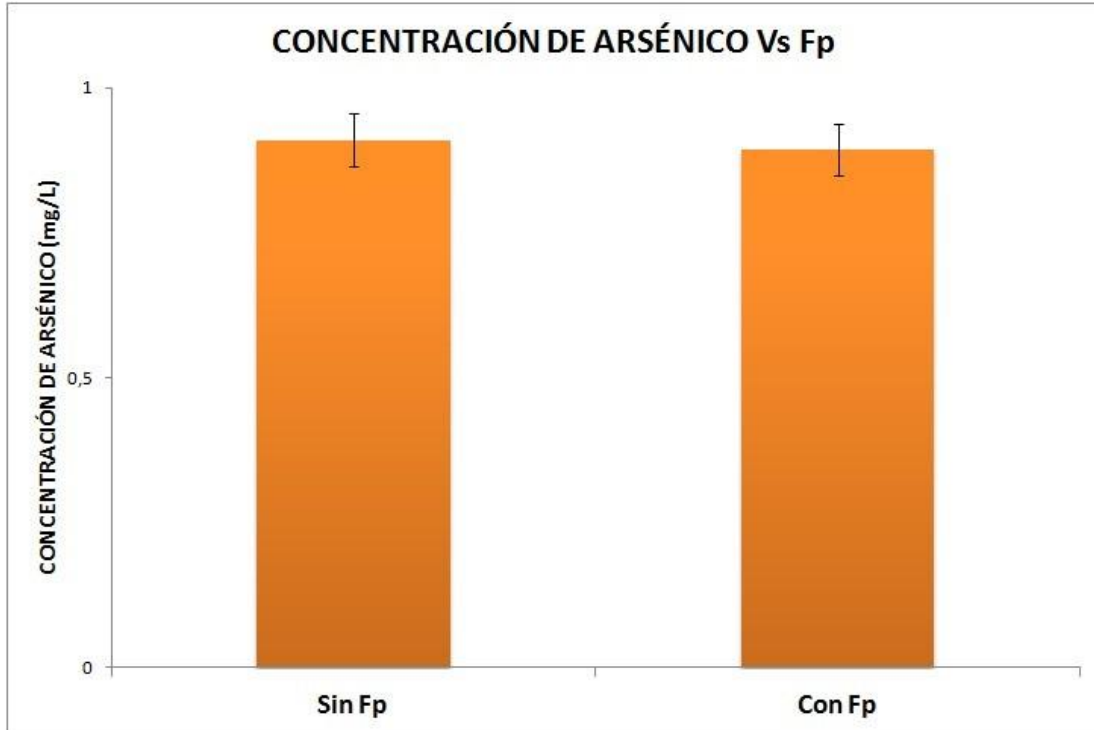


Fig 5.6 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de As, antes y después de emplear el filtro de algodón.

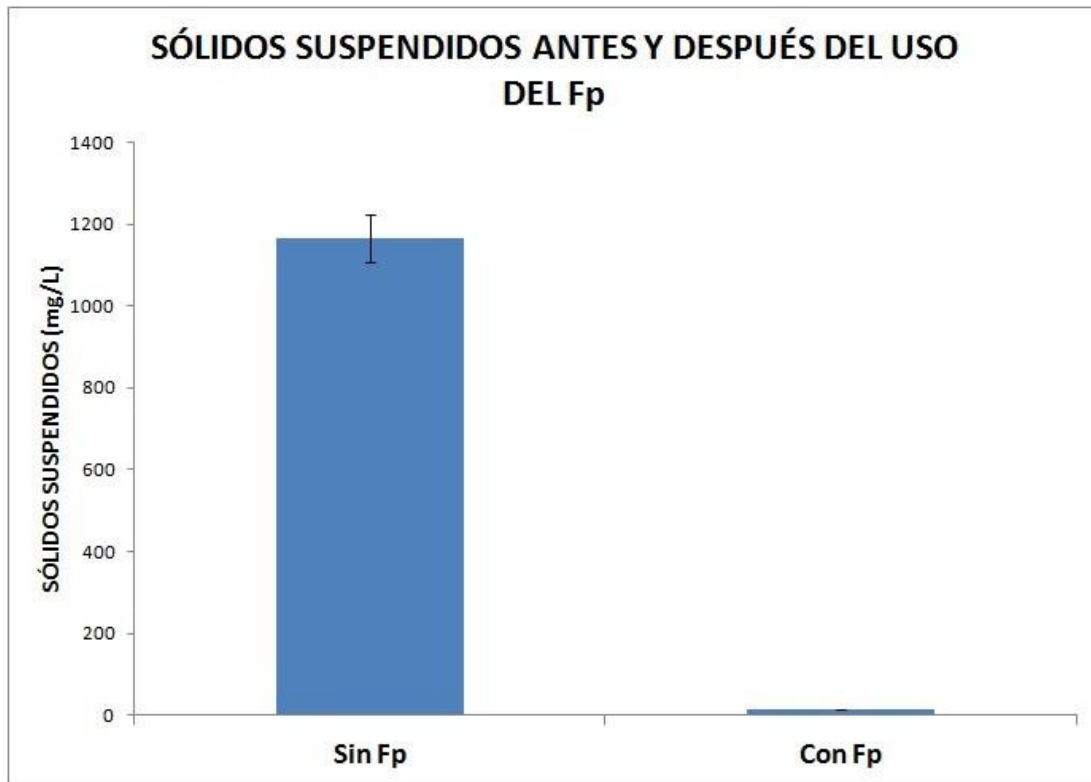


Fig 5.7 Grafica de barras con que da cuenta de la concentración de sólidos suspendidos totales (SST), antes y después de emplear el filtro de algodón

A partir de los resultados tenidos se repite el procedimiento anterior, manteniendo las mismas condiciones con el carbón activado, con el fin de comparar los porcentajes de pérdida como criterio de selección. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 5.5 y se describen a continuación.

Parámetro	Técnica	Método	C_0 (mg/l)	C_f (mg/l)	Retención %
As	E.A.A.E	SM 3113B	0,910	0,447	50.87 %
SST	Gravimétrica	SM 2540D	1163,5	284	75.59 %

Tabla 5.5 Resultados de concentración de As y SST antes (C_0) y después (C_f) de la filtración con carbón activado.

De acuerdo a estos resultados se puede concluir que el carbón activado retiene el 50.87% de As y un 75.59% de sólidos suspendidos. Lo cual significa: i) Presenta menor retención de As y sólidos suspendidos en comparación al algodón, siendo éste menos efectivo. ii) Al retener el 50% de la concentración de As no cumple con la condición de selectividad para el buen funcionamiento del filtro.

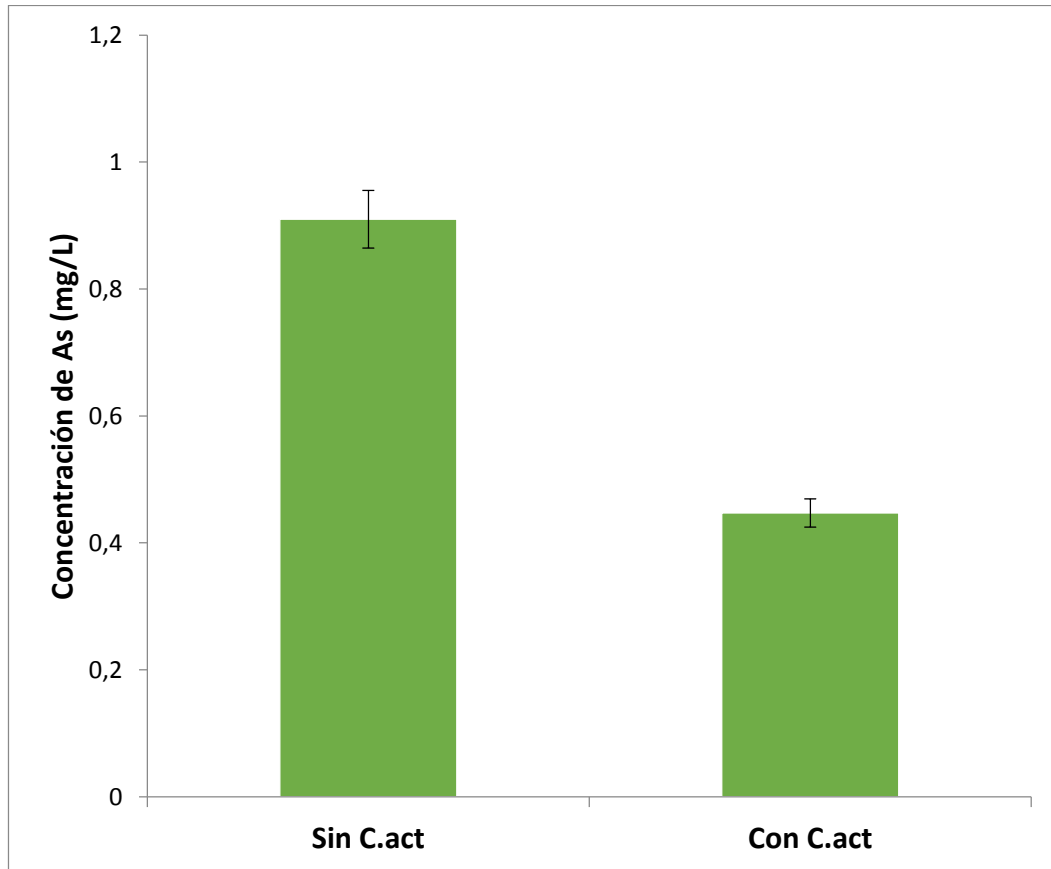


Fig 5.8 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de As, antes y después de emplear el filtro de carbón activado.

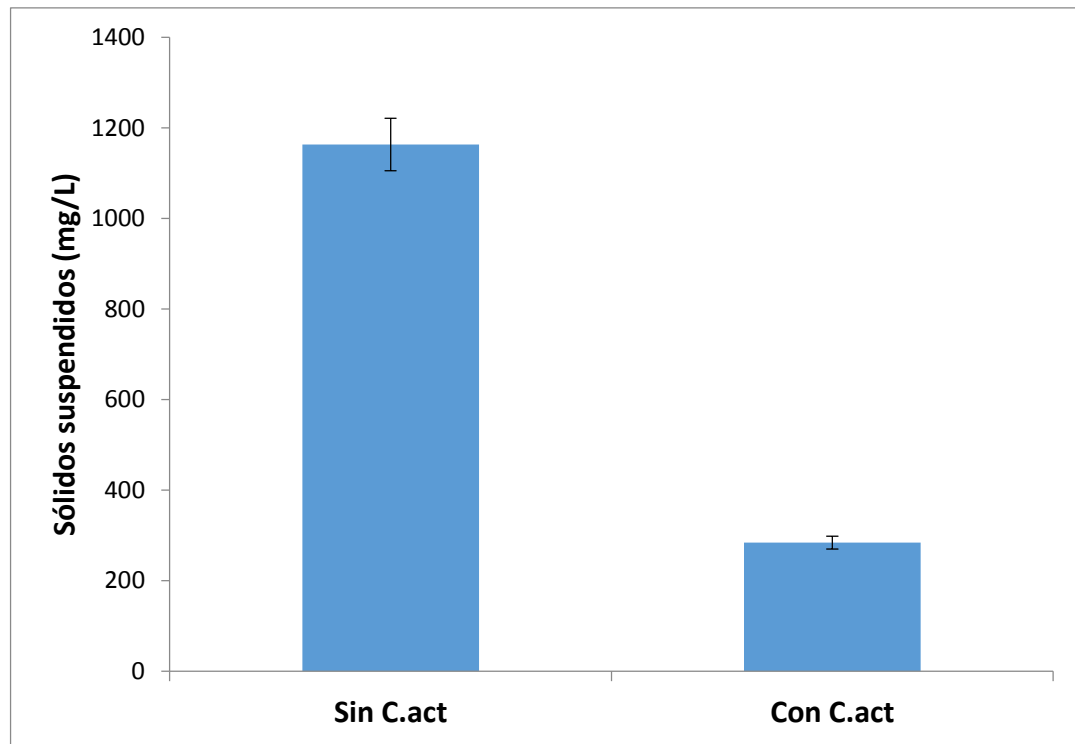


Fig 5.9 Grafica de barras que da cuenta de la concentración de sólidos suspendidos, antes y después de emplear el filtro de carbón activado.

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos, se selecciona el algodón como uno de los materiales a emplear en la etapa de filtración primaria (F_p) y se evalúa nuevamente bajo las mismas condiciones la retención de iones, empleando metales tales como el mercurio y el plomo, para lo cual se obtuvo lo siguiente:

Parámetro	Técnica	Método	unidades	C_o	C_f	Retención %
Hg	E.A.A.E	SM 3112B	mg/L	0,3977	0,3143	21,0 %
Hg	E.A.A.E	SM 3112B	mg/L	0,4052	0,3104	23,4 %
Pb	E.A.A.E	SM 3111B	mg/L	0,6970	0,3080	55,8 %
Pb	E.A.A.E	SM 3111B	mg/L	0,6800	0,3130	54,0 %

Tabla 5.6 Resultados de concentración de metales empleando filtración primaria F_p .

De los resultados anteriormente obtenidos se comprueba la eficacia de las fibras de algodón como material para filtrar en una primera fase sin cambiar o modificar los valores de concentración de arsénico y contribuir con retención de especies iónicas tales como el mercurio y el plomo. Cabe anotar que aunque el filtro de algodón cumple

una importante tarea en retención de material particulado y agentes químicos, resulta insuficiente para eliminar los factores de interferencia que se causan en la superficie sensora tal como se demuestra en el capítulo VI, lo que hace necesaria la actuación de un segundo filtro que denominamos secundario.

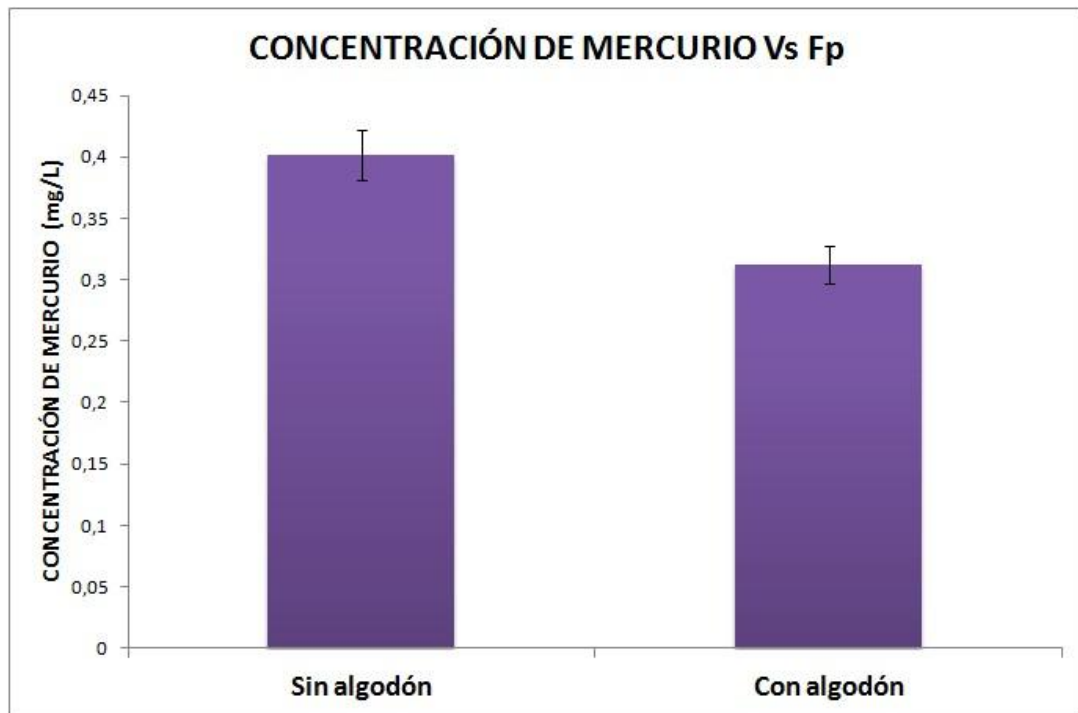


Fig 5.10 Grafica de barras con error porcentual que da cuenta de concentración de Hg antes y después de emplear filtro primario.

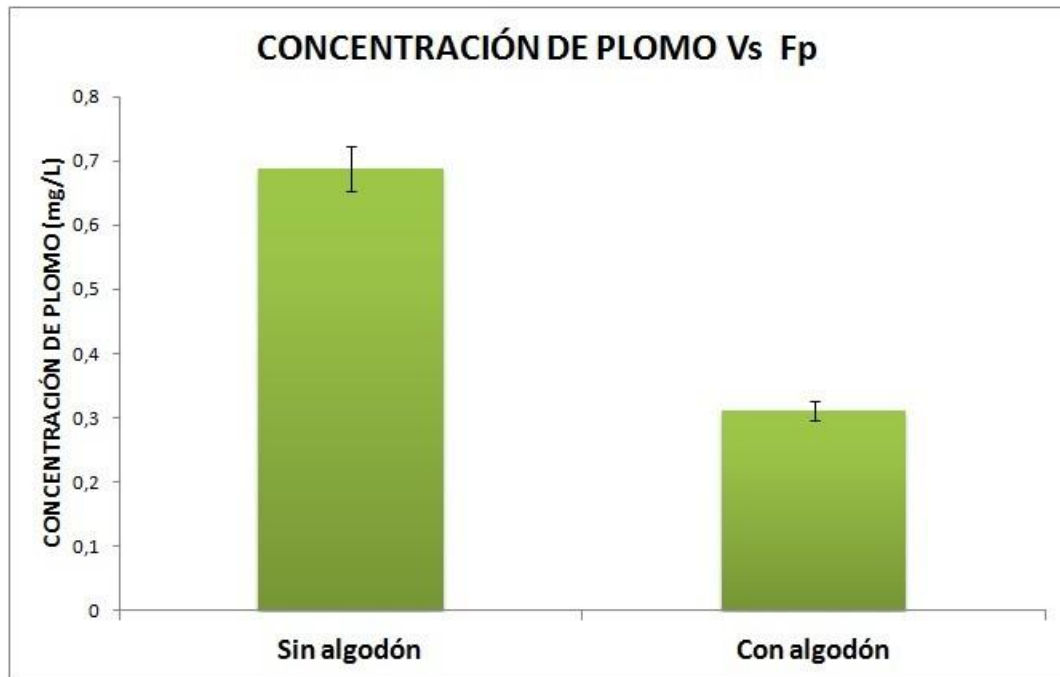


Fig 5.11 Grafica de barras con error porcentual que da cuenta de concentración de Pb antes y después de emplear filtro primario.

De los resultados anteriormente obtenidos se comprueba la eficacia de las fibras de algodón como material para filtrar en una primera fase sin cambiar o modificar los valores de concentración de arsénico y contribuir con retención de especies iónicas tales como el mercurio y el plomo. Cabe anotar que aunque el filtro de algodón cumple una importante tarea en retención de material particulado y agentes químicos, resulta insuficiente para eliminar los factores de interferencia que se causan en la superficie sensora tal como se demuestra en el capítulo VI, lo que hace necesaria la actuación de un segundo filtro que denominamos secundario.

PROPIEDAD	DESCRIPCIÓN
Forma	En su aspecto microscópico presenta aspecto de una cinta aplastada granulosa, cuyos bordes son más gruesos. Su principal característica que lo hace inconfundible, es su aspecto retorcido, esta retorsión es más pronunciada cuanto mayor es el grado de madurez de la fibra. Se encuentra compuesto a base de moléculas de celulosa, con la estructura molecular típica de ésta.
Finura	Varía entre 16 a 20 micras, es indirectamente proporcional a su diámetro.
Absorbancia	Debido a la gran cantidad de grupos oxidrilos, que atraen el agua, el algodón es una fibra absorbente, esto hace que sea confortable en climas cálidos. Su secado es lento debido a que la humedad absorbida debe ser evaporada de la fibra. Por tal razón, las fibras de algodón se tiñen fácilmente con colorantes acuosas. El porcentaje de retención de humedad está entre 7 y 8% a temperatura y humedad estándar.
Micronaire	Micronaire es una medición del flujo de aire que se realiza en una muestra de prueba de 2,34g, comprimida a un volumen específico en una cámara porosa. Se hace pasar aire por la muestra y la resistencia al flujo de aire es proporcional a la densidad lineal de las fibras (expresado en microgramos por pulgada). El rango de micronaire para el algodón Upland es de 2,0 a 6,5.
Longitud de la fibra	La longitud de la fibra de algodón varía genéticamente y tiene una gran variedad o distribución de longitudes. El HVI indica la longitud de la fibra como la longitud media en la mitad superior en centésimos de una pulgada.

Resistencia	<p>Se mide la resistencia de la fibra con el HVI, usando una distancia de 1/8 de pulgada entre las mordazas sujetadoras y se indica en gramos por tex. Una unidad tex es igual al peso en gramos de 1000 metros de fibra. Por lo tanto, la resistencia indicada es la fuerza en gramos requerida para romper un haz de fibras de una unidad tex de tamaño.</p> <ul style="list-style-type: none"> • Muy Resistente → > 31 (g por tex). • Resistente → 29-30 (g por tex). • Promedio → 26-28 (g por tex). • Intermedio → 24-25 (g por tex). • Débil → < 24 (g por tex).
Gravedad específica	<p>Valor: $1,54\text{g/cm}^3$ lo que significa que los tejidos de algodón se sentirán más pesados que telas hechas de poliéster (1.38) o nylon (1.14)</p>
Higroscopicidad	<p>Se refiere a la absorberencia del agua a 21°C y 65 % de humedad relativa absorbe de 7 a 8,5 % de humedad</p>
Elongación	<p>Es el incremento en la longitud de la muestra durante el ensayo de resistencia. Para el algodón, el porcentaje de cambio de longitud corresponde hasta la fuerza hecha hasta que se rompa la fibra.</p>

Tabla 5.7 Propiedades físicas y químicas del algodón. Información obtenida de diferentes fuentes.

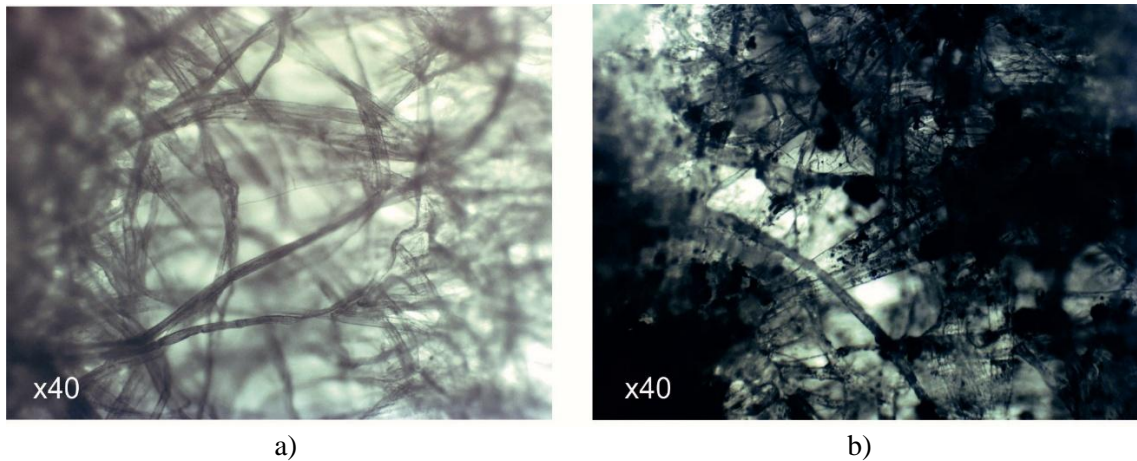


Fig 5.12 Fotografías ópticas de las fibras de algodón que hacen parte del filtro primario a) antes y b) después de la retención de material particulado.

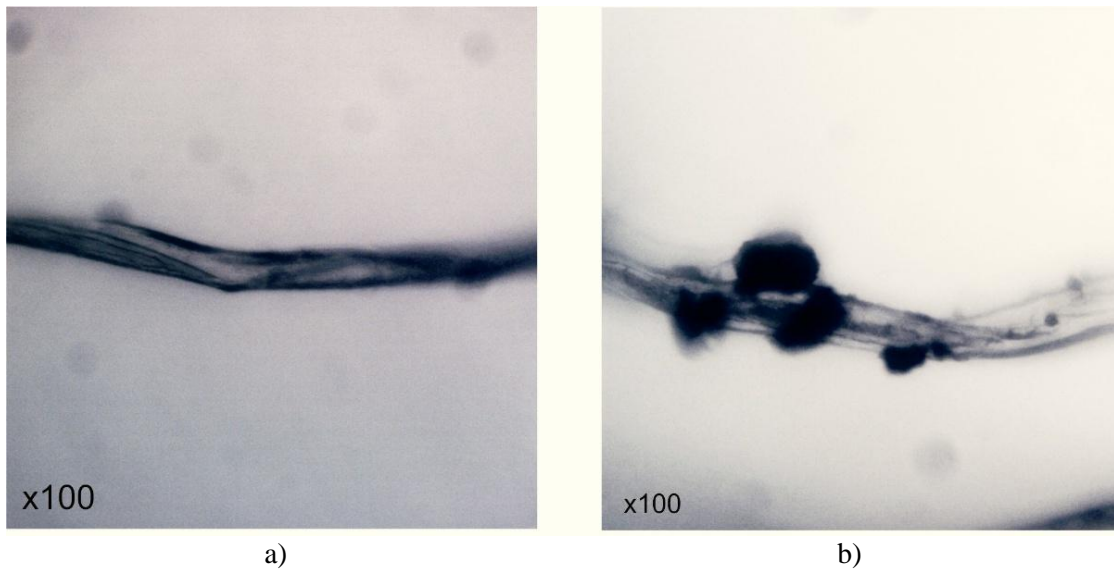


Fig 5.13 Microfibra de algodón a) antes y b) después de la fijación de micropartículas.

5.3.3 Filtro secundario F_s

El carbón activado es un material muy empleado para purificación de aguas y diseño de filtros. La morfología microporosa del carbón activado le confiere una elevada área específica, aunque pueden presentarse limitaciones por bloqueo de los microporos durante los procesos de adsorción.

Esto podría reducir drásticamente el tiempo de vida útil en las condiciones de operación del sistema de pre tratamiento desarrollado en este trabajo. El carbón activado presenta además limitaciones en la selectividad para retención de cierto tipo de iones.

De otra parte, con nanotubos de carbono se han conseguido importantes avances en tareas de retención y adsorción de metales pesados y otros agentes químicos. Los nanotubos de carbono permiten el diseño de filtros con una gran variedad de beneficios [19] entre los que se destacan la capacidad de eliminar múltiples agentes químicos (metales pesados, contaminantes bacterianos, etc.), elevada área específica y estabilidad física y química que permite su uso por largos periodos de tiempo. Estos nanomateriales constituyen una importante alternativa para la configuración e implementación de sistemas de tratamiento y purificación de aguas, mientras se encuentren incorporados en matrices que impidan su movilidad al ambiente. Actualmente se acepta que los nanotubos de carbono constituyen un material de alto riesgo para el medio ambiente y seres vivos. Esta es quizás una de las más importantes limitaciones en el uso de estas nanoestructuras. Se exige un uso responsable y cuidadoso, garantizando un contexto de seguridad en la manipulación y operatividad del sistema que las incluye.

Al igual que el carbón activado, los nanotubos de carbono poseen una elevada área específica para procesos de adsorción. Ya que estos procesos ocurren en la superficie, no se presentan bloqueos que limiten el acceso a los sitios disponibles para captura de contaminantes, y en consecuencia ofrecen una considerable ventaja en cuanto a tiempo de vida útil.

Se ha escogido como material para configurar la barrera en el filtro secundario para los agentes que anteriormente se han mencionado, *nanotubos de carbono de pared múltiple*. A pesar de las muy pequeñas cantidades de nanotubos de carbono sintetizadas para la confección del filtro secundario, en este trabajo se manipularon y

almacenaron con las debidas normas de seguridad, y de acuerdo a la norma ASTM E2535-07 [52]. La manipulación de los nanotubos de carbono y demás procesos que involucran los mismos, fue realizada por el profesor Edgar González en compañía de un integrante especializado del grupo de Nanociencia, dentro de las instalaciones del laboratorio de Nanociencia y nanotecnología.

Un aspecto de gran relevancia que se tuvo en cuenta para el diseño e implementación del filtro secundario, fue garantizar que los nanotubos de carbono empleados como material adsorbente estuviesen completamente limitados en cuando a movilidad o desplazamiento fuera de la matriz que los contiene. Igualmente se elaboró un protocolo para establecer las recomendaciones sobre el manejo del filtro como deshecho una vez cumplida su tarea. Creemos que la mejor vía es el manejo sustentable de residuos producidos por este tipo de investigaciones y desarrollos tecnológicos.

5.3.4 Elaboración del filtro nano estructurado: Síntesis de nano partículas

Los nanotubos de carbono se sintetizaron por el método de calentamiento selectivo por micro-ondas reportado en [53]. Para la síntesis se utilizó como precursor grafito puro y nitrato de plata como catalizador. Sin embargo, por este método se hace posible obtener nanotubos de carbono sin necesidad de catalizador, lo que lo hace muy amigable con el medio ambiente ya que no se utilizan sustancias químicas. Como fuente de energía para volatilizar el carbono, se usó un horno de micro-ondas de 1500 W de potencia y frecuencia de operación de 2.4 MHz. Se obtuvieron nanotubos de carbono de pared múltiple con tamaños en el intervalo de 50-100nm. Específicamente, los nanotubos empleados para la configuración del filtro que se obtuvieron tienen un diámetro de 60 ± 9 nm. Con el uso de catalizador, se obtienen nanotubos abiertos, lo que facilita el acceso al interior, lo cual es ventajoso para incrementar el número disponible de sitios de adsorción de los iones de metales pesados.

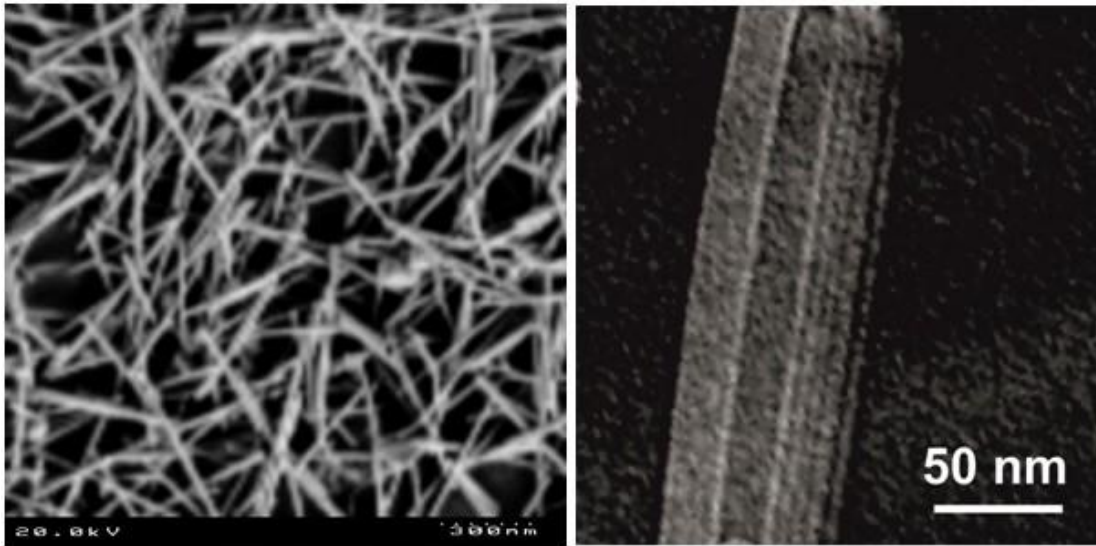


Fig 5.14 Imágenes tomada por microscopía electrónica de nanotubos de carbono purificados de pared múltiple, como se verifica de la fotografía de la derecha tomada con microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (Microscopio electrónico de transmisión Jeol 400FX).

Para la fabricación del filtro con nanotubos de carbono se debe inicialmente resolver el problema de purificación y dispersión de nanotubos de carbono.

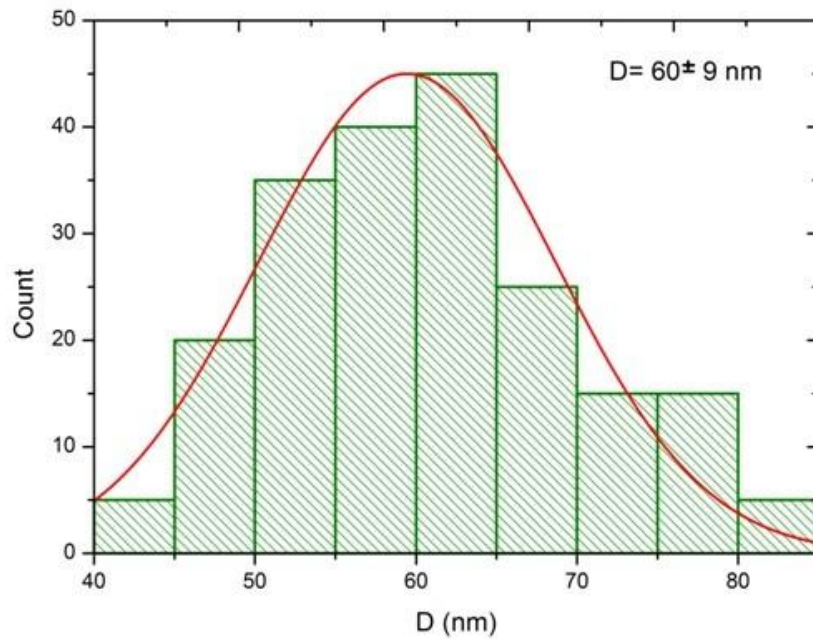


Fig 5.15 Diámetro medio de los nanotubos de carbono obtenidos para el diseño del filtro secundario corresponde a 60 ± 9 nm.

La muestra obtenida del proceso de síntesis presenta productos carbonaceos tales como carbón amorfo, fullerenos, y nanopartículas grafíticas. Para poder evaluar la eficiencia del filtro en términos de selectividad de iones de metales pesados, es fundamental contar con una muestra con un grado de pureza suficiente como para correlacionar los comportamientos observados a los nanotubos de carbono sin factores de ruido producidos por los productos carbonaceos.

La purificación se realiza por procesos oxidativos, específicamente con uso de ácido nítrico y de ácido hidrociorídrico combinado con procesos mecánicos de centrifugación [54] [55]. Conviene anotar que la adición de ácido nítrico al proceso de purificación incorpora a la superficie de los nanotubos grupos carboxilos (COOH). La incorporación de los grupos carboxilos juega un papel muy importante en el mejoramiento en la sorción del mercurio y otros metales pesados tales como el plomo donde la efectividad en la remoción alcanza el 100 % [56]. Estos grupos incrementan la capacidad de intercambio iónico y le otorgan comportamiento hidrofílico a los nanotubos de carbono.

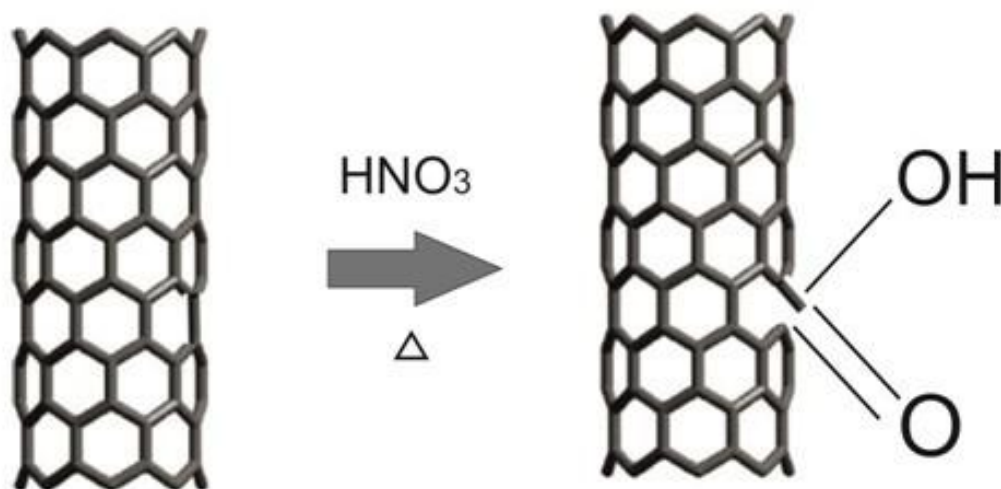


Fig 5.16 Modificación que experimenta los nanotubos de múltiple pared debido al tratamiento con ácido nítrico.

Para garantizar una muestra totalmente dispersa que permita la fabricación del filtro se utilizó el tensioactivo no-iónico Tritón X-100 en una proporción de 0.4 % de

volumen de nanotubos disueltos en 10mL de agua des-ionizada. Después de sonicar debidamente la muestra, se obtuvo una suspensión estable, útil para la elaboración del filtro.

Ya que se hizo necesario retirar el líquido de la suspensión y mantener el soluto, en este caso los nanotubos de carbono en una configuración de membrana se empleó el uso del método de filtración al vacío [57]. Para realizar este procedimiento, se utilizó en el embudo de Büchner una membrana PES (Polyethersulfone) de 0.20 μ m de tamaño de poro y 150 μ m de espesor (Ster- litech Corporation Ref. PES029025).

Una vez realizado el proceso de filtración al vacío se lavó con alcohol isopropílico para remover el surfactante y se retiró cuidadosamente la película circular de nanotubos (espesor = 38,6 centésimas de mm) que es utilizada para configurar el filtro secundario. Luego se cortó un rectángulo de 4 \times 1,88cm, dimensiones requeridas para incorporar el filtro al sistema que ha sido diseñado. Como se muestra en la figura 5,17.

Como es bien sabido, los nanotubos de carbono tienen la tendencia a agregarse y formar estructuras estabilizadas por fuerzas de van der Waals. Con el incremento del diámetro, las fuerzas de van der Waals se hacen menos efectivas con pérdidas en la resistencia a la tensión y cohesión.

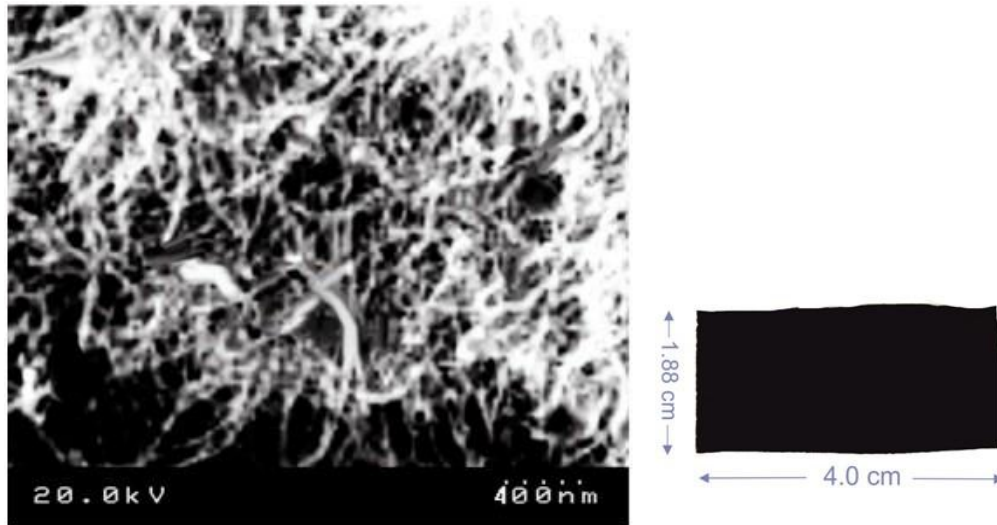


Fig 5.17 Fotografía tomada con microscopio de barrido de la estructura que forma la película de nanotubos de carbono. Porción rectangular de la película de nanotubos de carbono para configurar el filtro secundario (Microscopio electrónico de barrido Jeol 6100)..

Para nanotubos de 60nm de diámetro, como los obtenidos para el diseño del filtro, se obtuvo una película suficientemente cohesiva para garantizar su estabilidad mecánica en su montaje y uso en el sistema de pre-tratamiento. Para incorporar la película de nanotubos de carbono al filtro secundario, se ubicó entre dos capas de papel filtro de alta densidad de polietileno, para evitar posible movilidad de nanotubos de carbono fuera del filtro y para mejorar la barrera de paso de material residual presente en el agua hacia la celda de flujo.

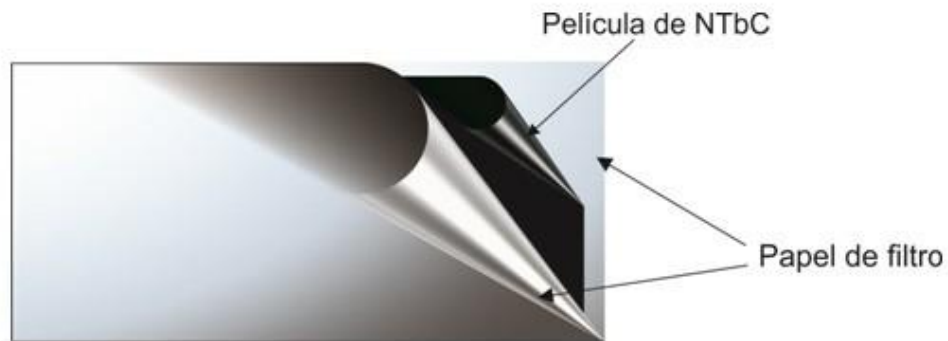


Fig 5.18 Esquema de la disposición de capas del filtro secundario.

5.3.5 Arquitectura del dispositivo

El sistema de pre tratamiento que se menciona a continuación es un sistema que: i) cumple con las características diferenciales de portabilidad, modularidad, resistencia, durabilidad y bajo costo. ii) presenta dos etapas de filtración (primaria y secundaria) iii) Los materiales empleados en la construcción del sistema retienen una concentración muy baja de As.

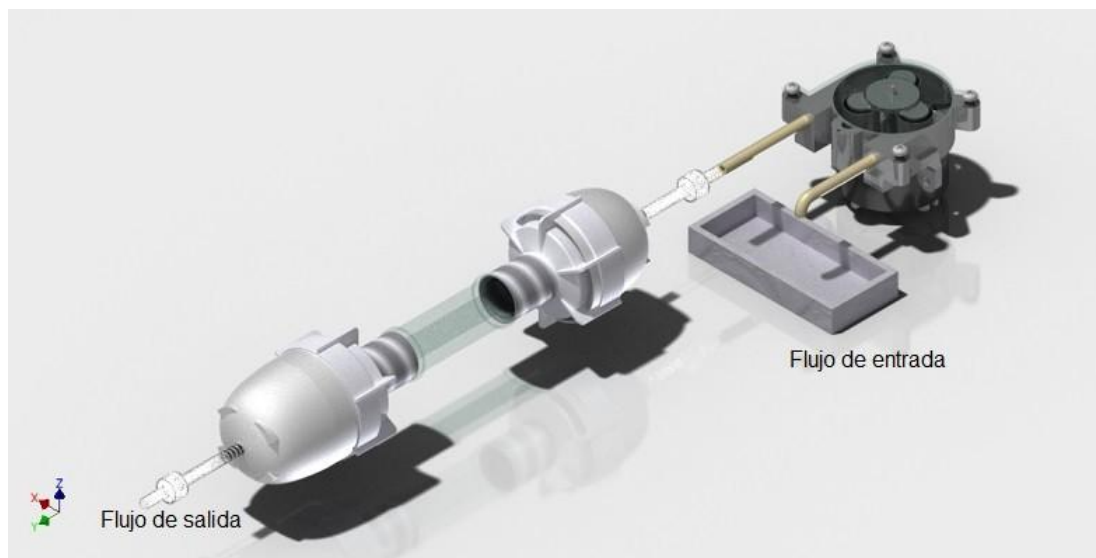


Fig 5.19 Diseño del sistema de pre tratamiento.

Para dar cumplimiento a estas características, el diseño del sistema de pre tratamiento que se muestra a continuación se compone de:

1. Tubos conectores para la entrada y salida del flujo de agua.
2. Recipientes de captación de entrada y salida del flujo de agua.
3. Tapones de conexión.
4. Compartimiento de algodón variable.
5. Filtros de riego: Un filtro recubierto con malla en acero inoxidable y un filtro recubierto con superficie nanoestructurada.
6. Sondas de flujo.

7. Una bomba peristáltica.

5.3.6 Descripción de piezas

Las piezas que componen el dispositivo se explican a continuación:

1. **Tubos conectores para la entrada y salida de flujo:** Son dos tubos conectados a los recipientes de entrada y salida, y permiten el paso del flujo, el cual es regulado por medio de la bomba peristáltica. Este flujo se distribuye por todo el sistema y sale después de ser filtrado por el tubo nanoestructurado a partir de la presión que se inyecta inicialmente.

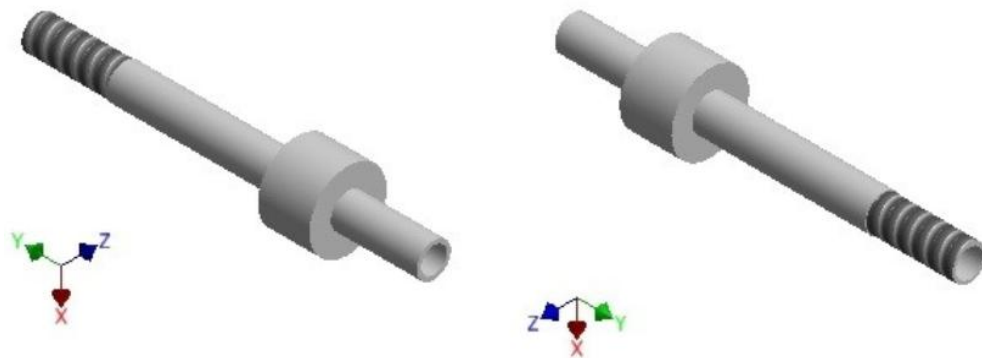


Fig 5.20 Tubos conectores para la entrada y salida del flujo de agua.

2. **Recipientes de captación de entrada y salida de flujo:** Son dos recipientes con forma de paraboloides elípticos con tapa de rosca. Ambos recipientes están conectados a los tubos conectores por un sistema de rosca, el cual, en el momento en que se conectan el sistema queda completamente sellado evitando fugas con el flujo de agua y permite la conexión de todo el dispositivo.

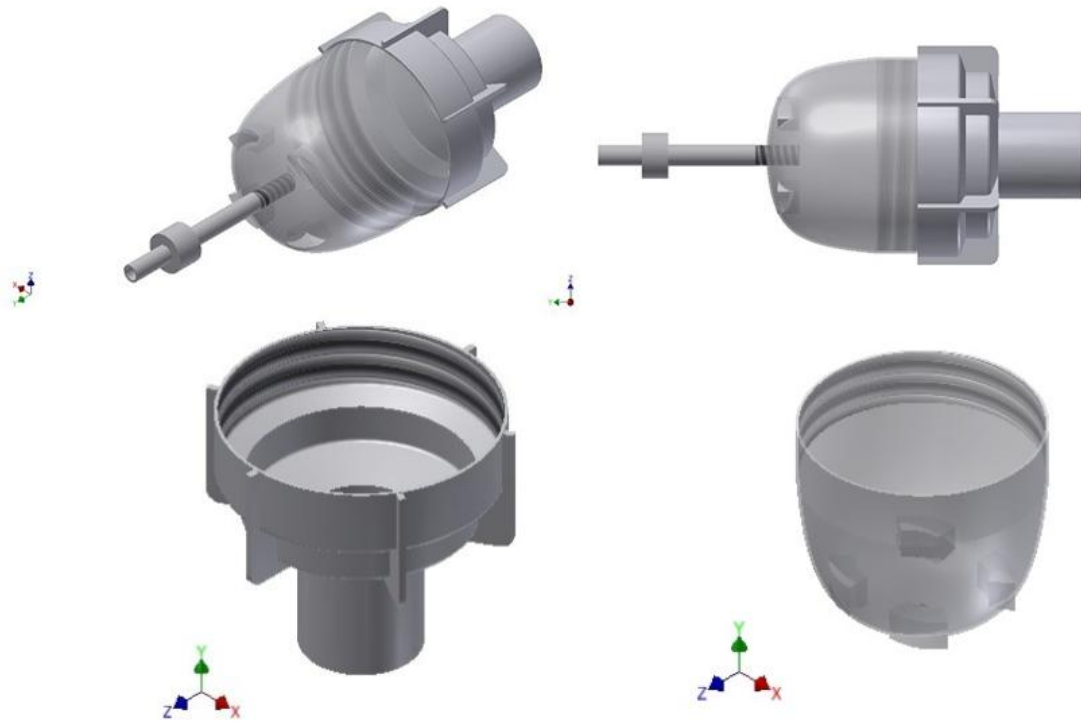


Fig 5.21 Recipientes de captación de entrada y salida de flujo. Figuras superiores: Piezas del contenedor por separado; Figuras inferiores: Piezas del contenedor acopadas al tubo conector de flujo.

3. **Compartimiento de algodón:** es un cilindro plástico con diámetro y longitud que vienen determinadas por el volumen de agua que se requiere filtrar antes de alcanzar una saturación que lo haga inoperante.



Fig 5.22 Compartimiento de algodón.

Para evaluar los tamaños del filtro con mayor eficiencia en relación al volumen de agua que debe ser filtrada, se procedió de la siguiente manera:

- Se seleccionaron tubos contenedores de algodón de diferentes longitudes y diámetros.
- Se cargaron con fibra de algodón hasta completar su volumen. Con la bomba de inyección se hizo circular un caudal de 0,84ml/s de agua del punto de recolección 3.
- Finalmente se determinó la cantidad de volumen de agua sin filtrar que produce saturación de material particulado en el filtro.

La grafica de la figura 5.23 muestra el volumen de agua que alcanza saturación del filtro cilíndrico de algodón con diámetro de 0.43 cm en función de la longitud. La saturación corresponde a un estado del filtro para el que la retención de material particulado empieza a degradarse. Se determina a partir de la medición de concentraciones anómalas de material en el agua que abandona el filtro.

Long(cm)	masa algodón (g)	Volumen saturación
6	0,1881	230
5	0,2155	190
4	0,3804	129
3	0,4166	100
2	0,5157	50

Tabla 5.8 Volumen de saturación para el primer tamaño de tubo.

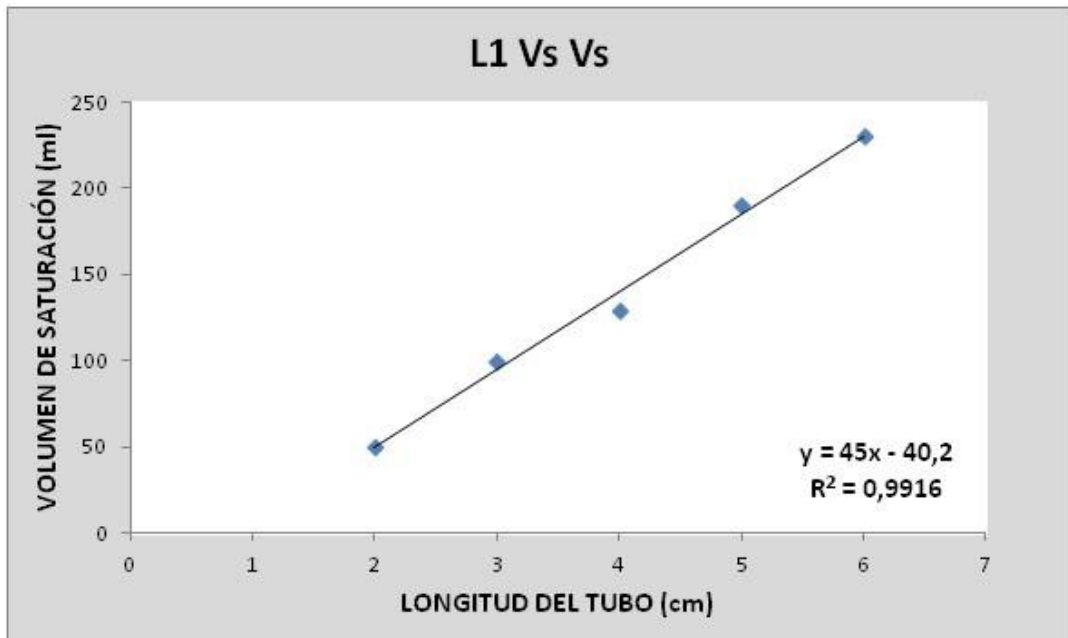


Fig 5.23 Análisis de correlación para el primer tamaño entre las variables de volumen de saturación Vs longitud.

Si se realiza el mismo tipo de mediciones pero para un diámetro del tubo que contiene a la fibra de algodón igual a 1.47 cm, se obtiene la curva de la figura 5.24. Como era de esperarse, se observa que en este caso la pendiente de la línea recta que relaciona el volumen con la longitud resulta mucho mayor al caso anterior. Esto significa que se requieren pequeñas variaciones en la longitud del filtro para producir importantes cambios en el volumen de saturación. Estas curvas de volumen en función de longitud resultan importantes para ajustar la operatividad del sistema de pre tratamiento. Se propone contar con varios tamaños de filtro en función de la tarea específica de medición que se vaya a realizar.

long (cm)	masa algodón (g)	Vol. de saturación (ml)
6	1,0739	650
5	0,8916	600
4	0,7098	540
3	0,5278	250
2	0,5200	172

Tabla 5.9 Volumen de saturación para el segundo tamaño de tubo.

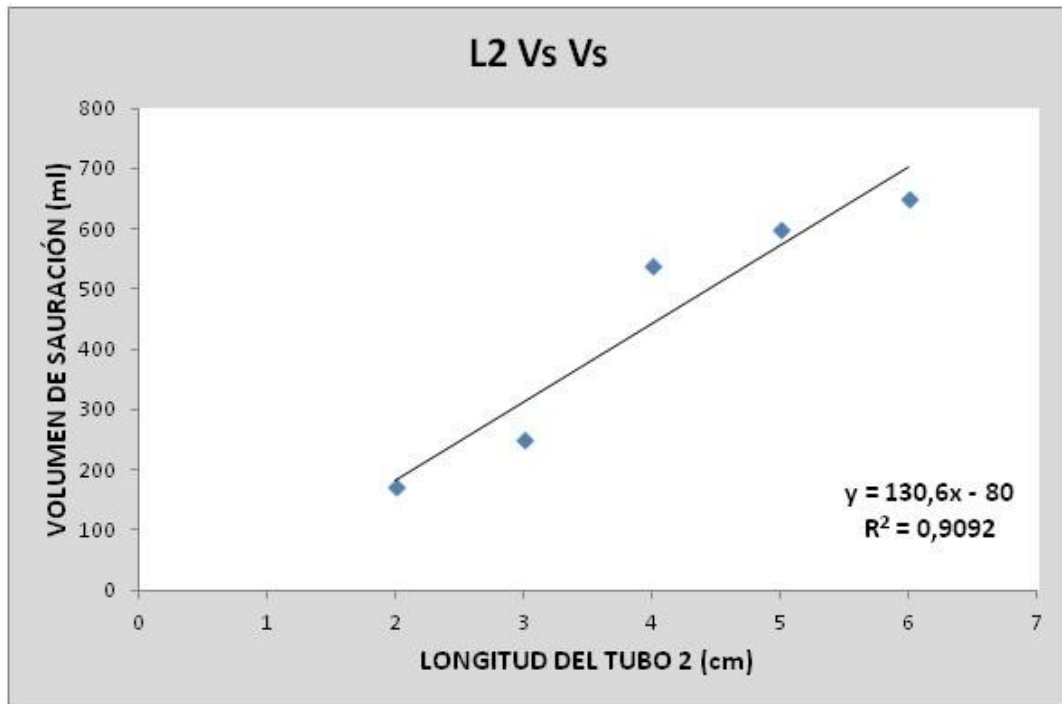


Fig 5.24 Análisis de correlación para el segundo tamaño de tubo.

- Bomba peristáltica con flujo controlado:** Permitirá el flujo de entrada en el dispositivo. La bomba a emplear es una bomba peristáltica H uhushopT M de 6V, 30 Amp. DC DIY. Con una tasa de flujo 20-60 ml/min y velocidad de rotación de 1-60 rpm. Con esta configuración se garantiza que el flujo suministrado por el sistema sea el indicado para la operatividad del sensor. Como se muestra en la figura 5.25.

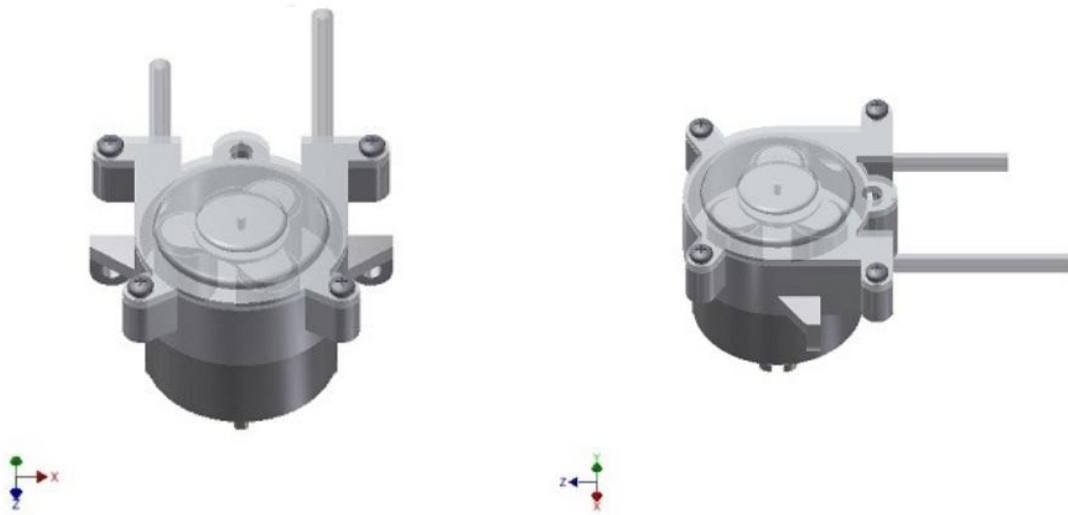


Fig 5.25 Bomba peristáltica

5. **Tapones de conexión:** Son tapones hechos a base de polipropileno que se ajustan por presión a los recipientes de captación y al compartimiento de algodón.

6. **Sondas de conexión:** Son sondas de pequeño diámetro empleadas para permitir el paso del fluido al ingreso y a la salida del sistema.

Mediante esta descripción cabe resaltar que: i) El sistema de pretratamiento es un sistema totalmente modular lo que implica que las piezas se puedan cambiar en caso de deterioro, sin necesidad de cambio para el sistema en su totalidad. ii) El sistema se compone de tres elementos claves: polipropileno en un 80%, algodón en un 10% y nanotubos de carbono en un 10%. Esto significa que en gran porcentaje es un sistema amigable con el medio ambiente, adicional a ello los nanotubos de carbono se encuentran sujetos en una matriz que impide el contacto directo con el medio ambiente minimizando problemas de impacto sobre el mismo. iii) El dispositivo en su totalidad es reutilizable a excepción del algodón y la matriz de nanotubos de carbono los cuales se deben cambiar en un estado de saturación. iv) El sistema de pretratamiento es un sistema

totalmente portable el cual va incluido en una maleta de polietileno para garantizar cuidado y conservación de las piezas.

5.4 Fabricación del sistema de pretratamiento

La manufactura de los componentes del sistema se realizó en el taller de Troplas Industrial, sección de mantenimiento. Para el desarrollo de esta actividad se emplearon las siguientes herramientas:

1. Máquina de torno paralelo para metales y trabajos varios. Marca Harrison de origen inglés, con las siguientes características: i) Distancia entre puntos 1m, ii) Golpeo sobre bancada 12pulg de velocidad variable desde 38rev/min hasta 1800rev/min, la cual fue empleada para el corte de los plásticos.
2. Maches seriados para rosca NC.
3. Para los cortes se empleó buri acero rápido de alta precisión.
4. Sistemas de sujeción de amarre en copa de tres mordazas
5. Perforación con broca en acero HSS (High speed steel).



Fig 5.26 Herramientas empleadas para la elaboración del dispositivo.

5.5 COSTOS DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO

En el mercado no se conocen antecedentes de sistema de pretratamiento para asistir tareas de nanosensores. El sistema de pretratamiento que se presenta en este trabajo es un sistema que se acopla al nanosens (Sensor de resonancia de plasmón superficial elaborado. Proyecto NANOSENS del grupo de Nanociencia y nanotecnología PUJ) el cual tiene un costo aproximado de 100 dólares,

El sistema de pretratamiento tiene un costo de \$76500 aproximadamente 160 dólares, como se describe a continuación en la tabla 5.10.

Rubros	Cantidad	Valor unitario	Total
Tubos conectores	2	1200	2400
Recipientes de captación entrada y salida	2	4800	9600
Filtros de riego	2	800	1600
Compartimiento de algodón	1	2700	2700
Tapones de conexión	2	1500	3000
Bomba peristáltica	1	30000	30000
Sondas de conexión	2	3600	7200
Matriz de nanotubos	1	20000	20000
TOTAL			76500

Tabla 5.10 Costos del sistema de pretratamiento

6 EVALUACIÓN DEL SISTEMA DE PRETRATAMIENTO

6.1 Introducción

Este capítulo presenta los resultados y análisis de resultados de la evaluación de operatividad del sistema de pre tratamiento para asistir sensores de plasmón superficial. Esta evaluación debe contener los siguientes aspectos:

1. El filtro no debe retener arsénico.
2. El filtro proporciona a la celda de flujo del sensor una muestra de agua que no produzca interferencias en las mediciones correspondientes.
3. El filtro debe retener iones de mercurio y plomo para hacerlo selectivo frente a este metal. Solamente se programó la selectividad para estos dos metales. Sin embargo activando el algodón se hace posible extender el número de metales que puedan ser retenidos en el filtro primario y secundario para que únicamente alcance la superficie sensora el analito de interés. Esto facilita enormemente la tarea de funcionalización y búsqueda de agentes moleculares que resuelvan esta selectividad directamente en la superficie sensora.

Las pruebas de evaluación del sistema se realizan en un montaje experimental con arquitectura Krehtsmann, la cual permite mediciones de plasmón superficial directamente sobre una superficie de oro nanoestructurada con monocapas de alkanetioles utilizados para reconocimiento y fijación de arsénico, las cuales también son eficientes para fijar mercurio, de ahí la importancia de retener el mercurio en las fases de filtrado. De otra parte para evaluar la retención de metales y paso sin pérdida

de concentración del arsénico, se realizan mediciones por espectroscopia de absorción atómica de las muestras de agua antes de ingresar y después de abandonar el filtro. Se realizan además mediciones de absorbancia de la superficie sensora.

6.2 Retención de metales con filtración primaria y secundaria

Se realizan con el dispositivo completo, mediciones de concentración de arsénico, mercurio y plomo para evaluar la eficiencia de retención de material no deseado y paso de arsénico sin pérdidas de concentración. La tabla 6.1 muestra los valores obtenidos por técnica de absorción atómica. De otra parte, la gráfica de barras de la figura 6,1 indica las concentraciones de estos iones metálicos en las muestras de agua antes de ingresar al filtro y después de transitar por el mismo. Estas pruebas se realizan con un flujo de 2mL/min durante un tiempo de 5 min que es el tiempo mínimo que ha sido identificado y con el cual se han calibrado las mediciones de arsénico con el sensor Nanosens. En estas mediciones se utilizó un filtro secundario con nanotubos de carbono únicamente funcionalizados con grupos COOH provenientes del tratamiento de purificación como se anotó en el capítulo V.

Par.	Técnica	Método	unidades	C ₀ (mg/l)	C _f (mg/l)	Pérdida
As	E.A.A.E	SM 3113B	mg/L	0,7378	0,7415	nan
As	E.A.A.E	SM 3113B	mg/L	0,7652	0,7425	3 %
Hg	E.A.A.E	SM 3112B	mg/L	0,4240	0,1911	54,9 %
Hg	E.A.A.E	SM 3112B	mg/L	0,4288	0,1942	54,7 %
Pb	E.A.A.E	SM 3111B	mg/L	0,684	0,3570	47,8 %
Pb	E.A.A.E	SM 3111B	mg/L	0,655	0,3400	48,1 %

Tabla 6.1 Resultados de concentración de metales empleando filtración primaria (F_p) y filtración secundaria (F_s).

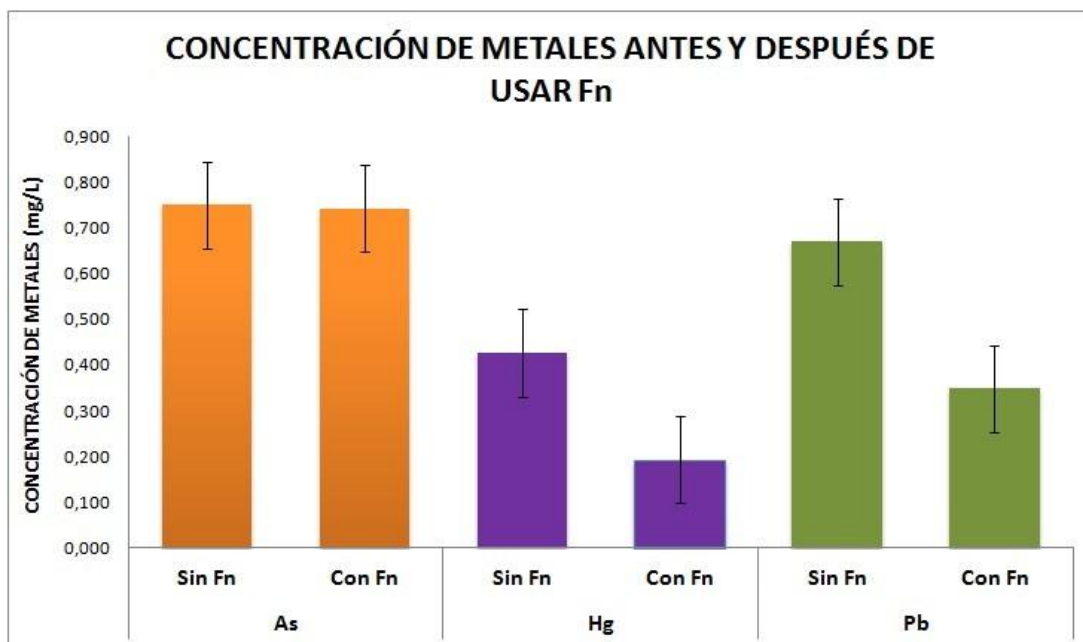


Fig 6.1 Resultados de concentración de As antes y después de emplear filtro secundario.

Según estos resultados, el arsénico mantiene la concentración mientras que el mercurio y el plomo reducen su concentración aproximadamente en un 50 %, lo que indica que los nanotubos de carbono funcionalizados con COOH no son suficientemente activos para retener completamente el mercurio que ingresa al sistema. Por esta razón se hace necesario mejorar la selectividad para este tiempo tan limitado de 5 min en los que la interacción de los nanotubos con los iones de mercurio y de plomo no es suficiente. En el caso del mercurio la retención de iones para este tiempo de interacción de 5 min fue del 55 %.

6.2.1 Mejoramiento de la selectividad de los nanotubos de carbono

Como ha sido reportado, los nanotubos de carbono presentan una gran afinidad para adsorción de iones de mercurio Hg (II). [58] La capacidad de adsorción de los nanotubos de carbono es mayor que la del carbón activado en 440 %.

El mercurio Hg (II) se puede encontrar como catión Hg^{2+} en soluciones acuosas con pH por debajo de 2. Por su relación elevada carga/masa presenta una gran acidez que

lo hace estable para pH inferiores a 2. Al incrementarse el pH del solvente, se hidroliza para formar $HgOH^+$ para finalmente precipitarse en hidróxido de mercurio $Hg(OH)_2$ para finalmente evolucionar espontáneamente a $HgO(s)$.

La capacidad de adsorción de Hg (II) depende drásticamente del pH del agua recolectada ya que afecta los sitios de disociación de los nanotubos así como la precipitación y complejación de los iones metálicos. A pH ácido, la superficie puede tener carga neta positiva lo que restringe la adsorción de los iones positivos de mercurio. Para pH alcalino, la superficie se espera que tenga carga neta negativa, lo que facilita la adsorción de los iones positivos de mercurio. Así, la adsorción de Hg (II) se incrementa con el aumento del pH hasta un valor máximo cercano a valor neutro y decrece a medida que el pH se incrementa hacia un valor más básico.

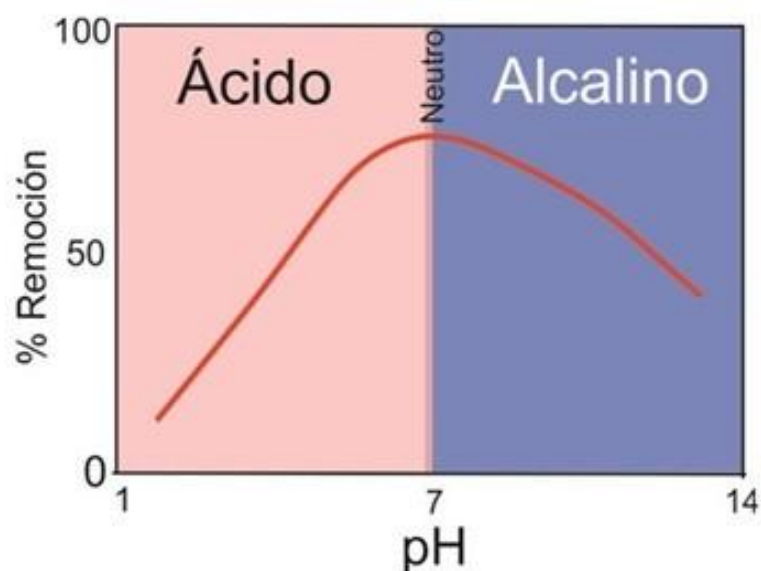


Fig 6.2 Comportamiento del porcentaje de remoción de mercurio por nanotubos de carbono en función del pH.

Como ha sido reportado [57] el pH óptimo para remoción de Hg con nanotubos de carbono de pared doble es cerca al valor neutro entre 6.5 y 7.5. La medida de pH de las muestras de agua utilizadas, arrojan un pH de 6.8, lo que favorece el proceso de adsorción de mercurio con nanotubos de carbono.

Para mejorar la tasa de adsorción del mercurio en el filtro secundario manteniendo la selectividad (sin absorber As (III)) se realiza amino-funcionalización con etilendiamina de nanotubos de carbono. La etilendiamina es un compuesto orgánico que se disuelve en agua para formar una disolución con pH básico. La funcionalización se realiza siguiendo el protocolo reportado en [59].

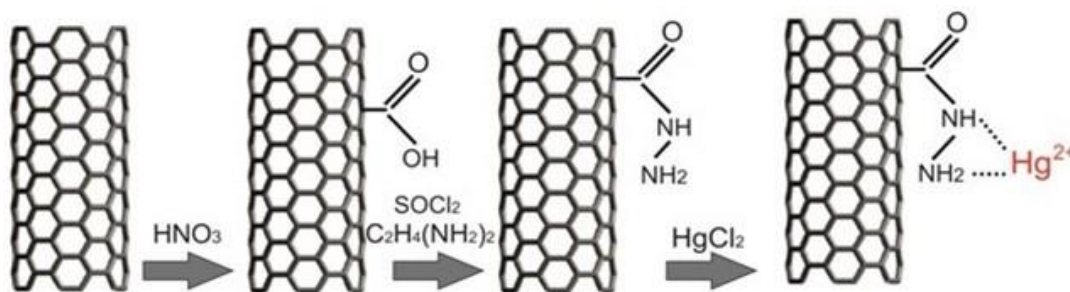


Fig 6.3 Proceso de oxidación y amino-funcionalización de nanotubos de carbono para sorción de Hg^{2+}

Filtros diseñados con nanotubos aminofuncionalizados presentan una sorción de iones de mercurio lo suficientemente eficaces como para garantizar que para mediciones de arsénico en aguas que contienen As y Hg, el sensor de plasmón superficial no presente problemas de selectividad. La retención obtenida con este tipo de funcionalización alcanza valores cercanos a 96 %.

Para verificar la eficiencia de este tipo de funcionalización para retención de mercurio, se realiza una medición de absorbancia de la superficie de oro funcionalizada con dithiothreitol sin exposición a agua filtrada y con exposición al agua filtrada que antes de ingresar al filtro contiene una concentración de 1000 ppb de mercurio. Este método de detección por absorbancia ha sido utilizado para medir concentraciones de arsénico cercanas a 1 ppb [60]. Y puede ser implementada para mediciones de mercurio con los mismos niveles de sensibilidad.

De acuerdo a la curva de la figura 6.4, no se presenta ninguna modificación en la absorbancia, lo que permite concluir que no hay mercurio por encima de 1 ppb presente en la muestra de agua filtrada. Además se verifica que la muestra no ha

absorbido materiales particulados u otros agentes que puedan intervenir en el cambio de absorbancia.



Fig 6.4 Espectro de absorbancia para una superficie de oro antes y después de ser expuesta a una muestra de agua con mercurio a 1000 ppb que ha sido filtrada por el sistema de pre tratamiento.

De la misma manera que se consigue la selectividad para el mercurio, se puede alcanzar para el plomo, obteniendo una muestra de agua suficientemente pretratada para que mediciones realizadas In situ puedan ser realizadas con sensores de plasmón superficial.

6.3 Evaluación del sistema de pre tratamiento utilizando resonancia de plasmón superficial

Para verificar si el sistema de pre tratamiento cumplía o no, con el objetivo propuesto de eliminar interferencias en el sustrato sensor, debido a material micro y nanoparticulado que ingresa al sensor, cuando las muestras de agua se toman In situ, se hizo uso de un montaje en la configuración Kretschmann, el cual se muestra en la figura 6.5 y se describe a continuación:

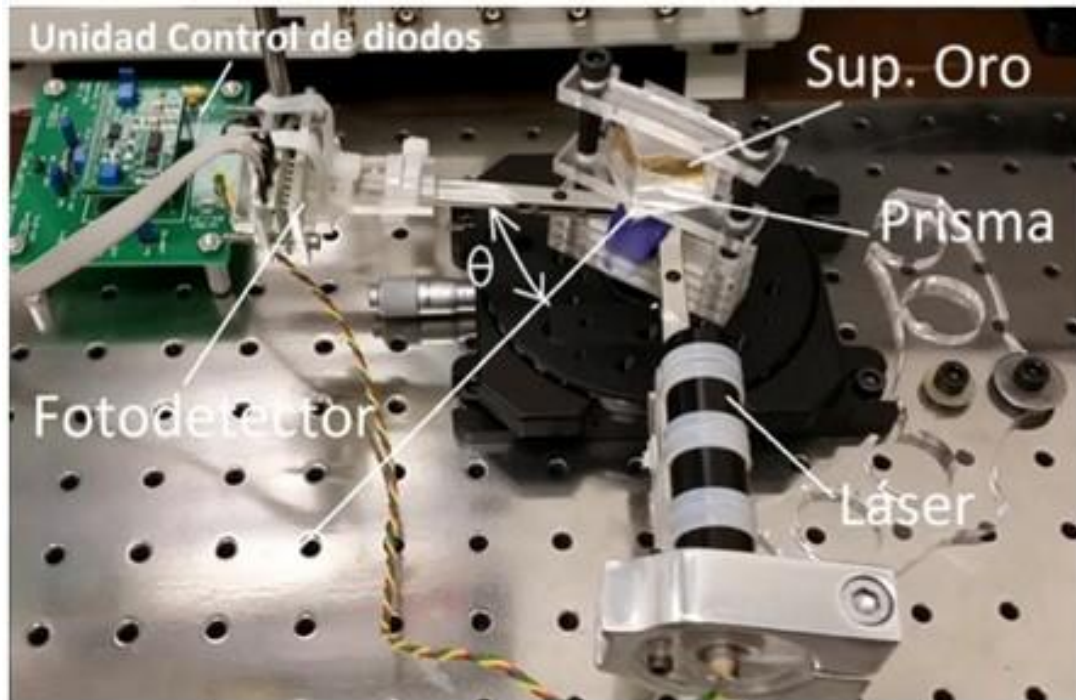


Fig 6.5 Montaje experimental utilizado para medición de resonancia de plasmón superficial requerida evaluar la calidad del sistema de pre tratamiento.

Para el empleo de este dispositivo se empleó una unidad de control EK2000 de la marca Thorlabs, la cual permite controlar a potencia constante el diodo Laser en el rango de corriente límite entre 0 y 100mA con un porcentaje de tolerancia de 0.1 %. El rango de la corriente del foto-detector embebido en el diodo laser se encuentra en el rango de 20-125 con un ancho de banda a 3dB de 10kHz.

El rango de la tensión de es de 8 – 12V DC y la corriente de alimentación llega a un límite de 130mA. El diodo laser empleado es un L808P10 de marca Thorlabs, con potencia de 10mW a 25°C y longitud de onda $\lambda = 808 \pm 7\text{nm}$.

El prisma utilizado para realizar las mediciones de intensidad de luz reflejada de la película de oro está confeccionado con vidrio BK7 con índice de refracción $n = 1,51 \pm 0,01$. El prisma se acopla ópticamente mediante aceite de inmersión con índice de refracción $n = 1,51 \pm 0,01$ al sustrato de vidrio tipo BK7 con índice de refracción $n = 1,51 \pm 0,01$ y espesor 1.25 mm, sobre el cual se encuentra depositada la película de

oro correspondiente. El fotodetector utilizado es de cuatro celdas con rango de señal generada $S_0=0,3V$ ancho de banda = 250kHz y constante del amplificador de la señal detectada $k=10.000$. [61] [62].

Con el montaje mencionado, se realizan variaciones en el ángulo de incidencia y se registran los cambios en la intensidad de la luz reflejada. Se obtiene una curva como la indicada en la figura 6.6 Se puede apreciar un punto de mínima intensidad de la luz reflejada (máxima absorción de luz en la película de oro) que corresponde al valor para el cual se produce resonancia de plasmón superficial. Si se modifica el índice de refracción en la superficie de oro por presencia de cualquier agente químico, biológico o material nano o microparticulado, se va a producir un cambio en el valor del ángulo de incidencia para el cual se produce resonancia de plasmón superficial. Esto se ve reflejado en un desplazamiento de la curva de intensidad de la luz en función del ángulo de incidencia. Este es el criterio que se utiliza para configurar un sensor para detección y medición de agentes químicos o biológicos con plasmón superficial.

Para evaluar los efectos de interferencia que puede ocasionar el material contenido en muestras de agua tomadas In situ para tareas de medición de analitos de interés (p. Ej. Arsénico) y la calidad del filtro secundario se realizan las siguientes mediciones:

1. Se registra la curva de intensidad en función del ángulo obtenida con el montaje ilustrado en la figura 6.5. Esta curva se obtiene para una superficie de oro tipo fcc (111) funcionalizada con una monocapa de dithiothreitol a 10mM, típica para reconocimiento y fijación de analitos de interés tales como el arsénico. La funcionalización de la superficie de oro se realiza siguiendo el protocolo reportado en [60]. Antes de exponer la superficie al flujo de agua, se registra la curva de intensidad en función del ángulo de incidencia.

2. Se hace circular durante 5 minutos una muestra de agua que ha sido tratada con el filtro primario con un caudal de 2mL/min a través de la celda de flujo. Se registra nuevamente la curva de intensidad en función del ángulo de incidencia. La grafica de la figura 6.6 muestra las dos curvas obtenidas. La curva de trazo continuo que corresponde a la superficie de oro sin exposición a la muestra de agua pre tratada presenta en resonancia un ángulo de 57° . La curva a trazos que corresponde al caso en el que se hace circular el agua pre tratada con el filtro primario, presenta un corrimiento en el punto de resonancia aproximado de 3° , el cual resulta significativo con respecto a los desplazamientos que se obtienen para mediciones de analitos.

Cabe anotar que la muestra de agua escogida para realizar las pruebas trae una concentración de arsénico de 0.6ppb. Todos los resultados aquí presentados están calibrados teniendo en cuenta esta concentración. Es decir, que los valores de concentración de As agregados a la muestra de agua tienen en cuenta el valor pre-existente.

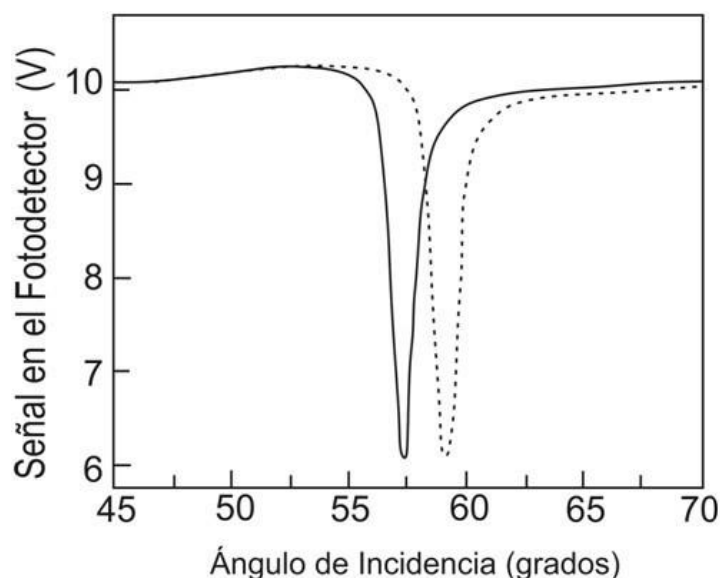


Fig 6.6 Registro de intensidad en función de ángulo de incidencia para una superficie de oro fcc (111) funcionalizada con una monocapa de dithiothreitol antes de ser expuesta a una muestra de agua (curva continua). La curva a trazos corresponde al resultado obtenido después que la superficie de oro ha sido expuesta a una muestra de agua pre tratada con el filtro primario, por un tiempo de 5 min a un flujo constante de 2 mL/min.

Estos resultados permiten concluir que la muestra de agua que ingresa a la celda donde se encuentra el sustrato de oro contiene material y agentes químicos que producen una importante modificación en el índice de refracción por adherencia de este material a la superficie de oro y a la monocapa molecular (figura 6.7) que se identifican como factor de ruido que debe ser evaluado cuidadosamente para establecer condiciones de uso In situ de sensores de plasmón superficial.

Para establecer el factor de ruido que introducen los materiales presentes en agua pretratada con el filtro primario en mediciones de plasmón superficial en una configuración para sensor de metales pesados, se realiza un registro de la intensidad en función del ángulo de incidencia para una muestra de agua destilada a la que se ha agregado arsénico As(III) con una concentración de 5 ppb. Como se puede observar en la figura 6,8 se presenta un desplazamiento en el punto de resonancia cercano a $0,5^\circ$. Este desplazamiento se encuentra en los límites de sensibilidad para detección de arsénico en agua para el sensor de plasmón superficial reportado en [61].

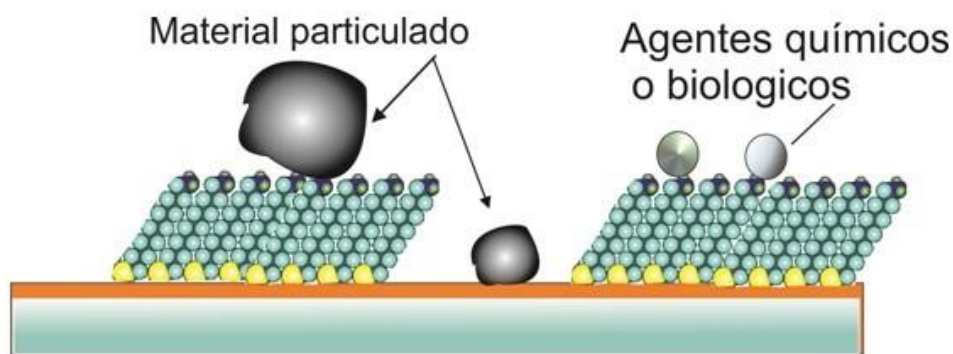


Fig 6.7 Posibles mecanismos de interacción del material residual con el sustrato de oro y monocapa autoensamblada: Por adherencia (de tipo van der Waals) a las regiones de oro que no se encuentran cubiertas con la molécula el factor de recubrimiento para la molécula de dithiothreitol es cercano al 16% o por adherencia de especies químicas presentes a las moléculas que forman la monocapa.

El desplazamiento del punto de resonancia de la muestra de agua pretratada con el filtro primario con respecto a la muestra de agua destilada contaminada con As(III) a 5 ppb, resulta 6 veces mayor. Esto hace que el factor de ruido introducido por el material residual aún presente en el filtro primario, limite el uso del sensor para

arsénico por cambios en el índice de refracción en una configuración de resonancia de plasmón.

Estos resultados plantean la necesidad de contar con una segunda fase de pretratamiento para eliminar el factor de ruido que introduce el material residual que atraviesa la barrera del filtro primario.

Con los filtros primario y secundario se realiza la medición de la curva de intensidad en función del ángulo incidente en el sistema de la figura 6.5. En la gráfica de la figura 6.9 se muestra la curva de intensidad trazo continuo para la superficie funcionalizada con Dithiothreitol y en trazo discreto para el sustrato de oro funcionalizado por el que se hace pasar una muestra de agua tomada *In situ* y filtrada por el sistema (filtro primario y secundario) con un caudal de 2mL/min durante 5 min. Como se puede observar, el desplazamiento del punto de resonancia corresponde aproximadamente a $0,2^\circ$. Comparando este desplazamiento con el que se obtiene para la medición de As (III) a 5 ppb se obtiene para el cambio en la intensidad que se correlaciona con el cambio de voltaje en el fotodetector está en una relación 1:0.08, es decir, que el desplazamiento en la intensidad registrada en el fotodetector en medición del arsénico es 12.5 veces mayor al que se produce con el material residual que ingresa a la superficie de oro. Estos resultados demuestran que el sistema de tratamiento proporciona una muestra de agua suficientemente libre de material residual como para producir un factor de ruido que genera un error cercano al 8% en la medición de concentración de arsénico.

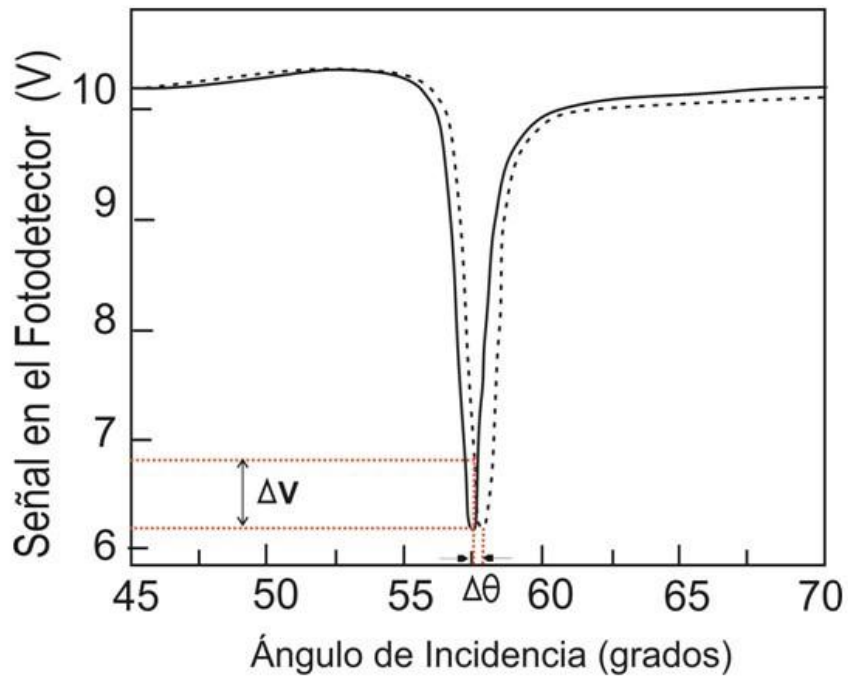


Fig 6.8 En una configuración típica para medición de arsénico en agua, la curva continua corresponde a la intensidad del haz reflejado en función del ángulo de incidencia para una superficie de oro fcc (111) funcionalizada con dithiothreitol en concentración de 10mM (línea continua). La curva a trazos corresponde a la misma superficie de oro por la que ha circulado una muestra de agua contaminada por As (III) con una concentración de 5ppb durante 5 min a flujo constante de 2mL/min.

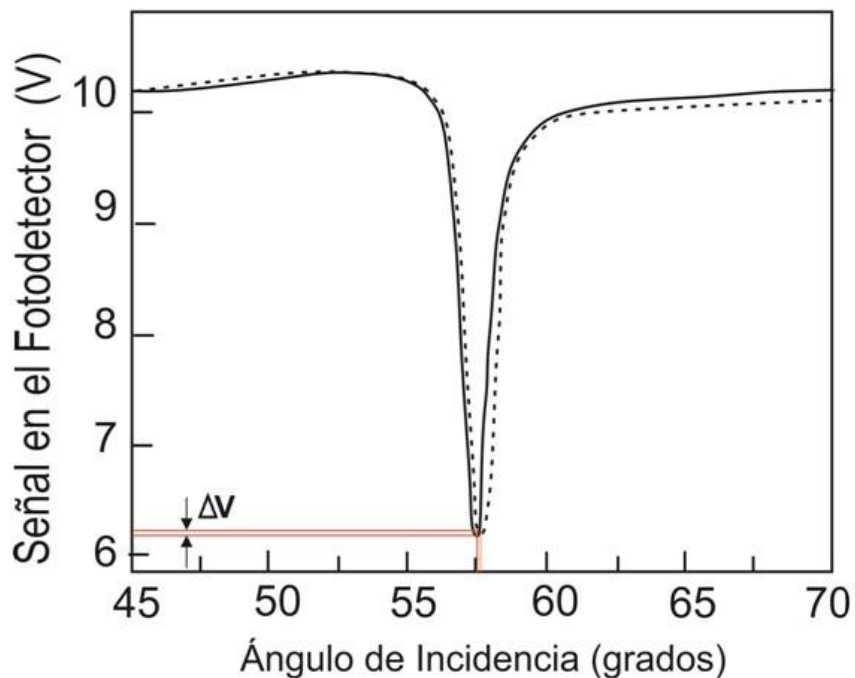


Fig 6.9 Intensidad en función del ángulo de incidencia para la superficie de oro funcionalizada con dithiothreitol (curva continua) y para la superficie de oro funcionalizada por la que ha circulado agua tomada in situ y pretratada con los dos filtros (curva discreta).

7 CONCLUSIONES

1. El desarrollo del sistema de pre tratamiento exige la presencia de dos filtros que cumplen funciones específicas para dar cumplimiento con las exigencias planteadas en el proyecto que origina este trabajo. Un filtro denominado primario fue capaz de retener material particulado y agentes químicos pero no con la suficiente calidad para evitar factores de interferencia en la superficie sensora.
2. El uso de fibras de algodón para confeccionar el filtro primario produce resultados satisfactorios en retención de material particulado hasta en un 98 % de sólidos suspendidos y agentes químicos tales como iones de plomo y mercurio. Sin embargo las fibras de algodón no activado dejan pasar libremente a los iones de arsénico, aspecto fundamental para que el sistema cumpla con una de las más importantes especificaciones, no modificar las concentraciones de arsénico presentes en las muestras de agua recolectadas In situ.
3. El filtro secundario con nanotubos de carbono amino-funcionalizados muestra una excelente calidad en retención (hasta del 96 %) de mercurio y paso de arsénico (con 2% de retención), lo que permite que la muestra de agua que accede a la superficie sensora esté completamente libre de interferencias causadas por los iones de mercurio.
4. Con las pruebas de plasmón superficial se demuestra que el sistema de pre tratamiento permite realizar mediciones sin factores de ruido hasta

valores de sensibilidad cercanos a 5 ppb. Esto permite concluir que el sistema de pre tratamiento puede implementarse al sensor de plasmón superficial Nanosens para mediciones de arsénico en aguas potencialmente contaminadas por este metal.

8 PROYECCIONES

1. De los resultados obtenidos se pueden proyectar configuraciones para filtros escalados para manejo de volúmenes suficientes de agua que posibiliten tareas de remediación de aguas contaminadas por metales pesados. Así, de los comportamientos y propiedades que pudieron ser identificadas para fibras de algodón, se abre una importante área de investigación y desarrollo en remediación de aguas por una vía sostenible, de bajo costo, gran eficiencia y ausencia de impacto ambiental colateral.

Bibliografía

[1] Quintero Rendón, L. A., Agudelo, E. A., Quintana Hernández, Y., Cardona Gallo, S. A., & Osorio Arias, A. F. (2010). Determinación de indicadores para la calidad de agua, sedimentos y suelos, marinos y costeros en puertos colombianos. *Gestión y Ambiente*, 13(3), 51-64.

[2] Milliman, S. R., & Prince, R. (1989). Firm incentives to promote technological change in pollution control. *Journal of Environmental Economics and Management*, 17(3), 247-265.

[3] Correll, D. L. (1998). The role of phosphorus in the eutrophication of receiving waters: A review. *Journal of Environmental Quality*, 27(2), 261-266.

[4] Bartolini, F., Bazzani, G. M., Gallerani, V., Raggi, M., & Viaggi, D. (2007). The impact of water and agriculture policy scenarios on irrigated farming systems in Italy: An analysis based on farm level multi-attribute linear programming models. *Agricultural Systems*, 93(1), 90-114.

[5] Jacks, G., & Bhattacharya, P. (1998). Arsenic contamination in the environment due to the use of CCA-wood preservatives. *Arsenic in Wood Preservatives. Part, 1*, 77-82.

- [6] Juillot, F., Ildefonse, P., Morin, G., Calas, G., De Kersabiec, A. M., & Benedetti, M. (1999). Remobilization of arsenic from buried wastes at an industrial site: mineralogical and geochemical control. *Applied Geochemistry*, 14(8), 1031-1048.
- [7] Pacyna, J. M., & Pacyna, E. G. (2001). An assessment of global and regional emissions of trace metals to the atmosphere from anthropogenic sources worldwide. *Environmental Reviews*, 9(4), 269-298.
- [8] Nickson, R., McArthur, J., Burgess, W., Ahmed, K. M., Ravenscroft, P., & Rahman, M. (1998). Arsenic poisoning of Bangladesh groundwater. *Nature*, 395(6700), 338-338.
- [9] Smedley, P. L., & Kinniburgh, D. G. (2002). A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), 517-568.
- [10] Thornton, I. (1996). Sources and pathways of arsenic in the geochemical environment: health implications. Geological Society, London, Special Publications, 113(1), 153-161.
- [11] Ada Contreras, Ana Garcia, Edgar Gonzalez, Eudald Casals, Victor Puentes, Antoni Sanchez, Xavier Font, Sonia Recillas, (2012). Potential use of Ce₂, TiO₂ and Fe₃O₄ nanoparticles for the removal of cadmium from water. en: *Inglaterra. Desalination and Water Treatment* ISSN: 1944-3994 ed: v.41 fasc.N/A p.296 - 300, 2012.
- [12] E. Casals, E González, V Puentes, (2012). "Inorganic Nanoparticles and the Environment: Balancing Benefits and Risks. Analysis and Risk of Nanomateriales in Environmental and Food Samples En: Gran Bretaña ISBN: 978-0-444-56328-6 ed: Elsevier, v., p.265 - 290,

- [13] González, E.E., Yamhure, G., Salinas, S., 2012. Nanosensor para detectar y cuantificar concentración de arsénico en agua.
- [14] Jain, C. K., & Ali, I. (2000). Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques. *Water Research*, 34(17), 4304-4312.
- [15] Mulligan, C. N., Yong, R. N., & Gibbs, B. F. (2001). Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation. *Engineering geology*, 60(1), 193-207.
- [16] Forzani, E. S., Foley, K., Westerhoff, P., & Tao, N. (2007). Detection of arsenic in groundwater using a surface plasmon resonance sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 123(1), 82-88.
- [17] Litter, M. I., Armenta, M. A., & Farias, S. S. (2009). Metodologías analíticas para la determinación y especiación de arsénico en aguas y suelos. *IBEROARSEN, CYTED*, Buenos Aires, Spanish.
- [18] Hashim, M. A., Mukhopadhyay, S., Sahu, J. N., & Sengupta, B. (2011). Remediation technologies for heavy metal contaminated groundwater. *Journal of environmental management*, 92(10), 2355-2388.
- [19] Srivastava, S. K., Verma, R., & Gupta, B. D. (2011). Surface plasmon resonance based fiber optic sensor for the detection of low water content in ethanol. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 153(1), 194-198.
- [20] Belmont-Hébert, C., Tercier, M. L., Buffle, J., Fiaccabrino, G. C., De Rooij, N. F., & Koudelka-Hep, M. (1998). Gel-integrated microelectrode arrays for direct voltammetric measurements of heavy metals in natural waters and other complex media. *Analytical Chemistry*, 70(14), 2949-2956.

- [21] Xie, X., Stben, D., Berner, Z., Albers, J., Hintsche, R., & Jantzen, E. (2004). Development of an ultramicroelectrode arrays (UMEAs) sensor for trace heavy metal measurement in water. *Sensors and actuators B: Chemical*, 97(2), 168-173.
- [22] Zou, Z., Jang, A., Macknight, E., Wu, P. M., Do, J., Bishop, P. L., & Ahn, C. H. (2008). Environmentally friendly disposable sensors with microfabricated on-chip planar bismuth electrode for metal ions measurement. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 134(1), 18-24.
- [23] Homola, J., Yee, S. S., & Gauglitz, G. (1999). Surface plasmon resonance sensors: review. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 54(1), 3-15.
- [24] Homola, J. (2006). *Surface plasmon resonance based sensors (Vol. 4)*. Springer
- [25] Malmqvist, M. (1993). Surface plasmon resonance for detection and measurement of antibody-antigen affinity and kinetics. *Current opinion in immunology*, 5(2), 282-286.
- [26] Schuck, P. (1997). Use of surface plasmon resonance to probe the equilibrium and dynamic aspects of interactions between biological macromolecules 1. *Annual review of biophysics and biomolecular structure*, 26(1), 541-566.
- [27] Stefani, F. D. (2001). Técnicas basadas en la resonancia de plasmones superficiales. Detección y estudio de reacciones de hibridización de ADN en superficies. Trabajo de seminario. Universidad Nacional de General San Martín. Comisión Nacional De Energía Atómica. Instituto De Tecnología. Ingeniería en Materiales. Argentina.

- [28] Mullett, W. M., Lai, E. P., & Yeung, J. M. (2000). Surface plasmon resonance based immunoassays. *Methods*, 22(1), 77-91.
- [29] Frometa, N. R. (2005). Biosensores: Un Acercamiento a La Resonancia del Plasmón Superficial. *Revista CENIC. Ciencias Biológicas*, 36.
- [30] Shankaran, D. R., Gobi, K. V., & Miura, N. (2007). Recent advancements in surface plasmon resonance immunosensors for detection of small molecules of biomedical, food and environmental interest. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 121(1), 158-177.
- [31] Abdulhalim, I., Zourob, M., & Lakhtakia, A. (2008). Surface plasmon resonance for biosensing: a mini-review. *Electromagnetics*, 28(3), 214-242.
- [32] Yantasee, W., Charnhattakorn, B., Fryxell, G. E., Lin, Y., Timchalk, C., & Addleman, R. S. (2008). Detection of Cd, Pb, and Cu in non-pretreated natural waters and urine with thiol functionalized mesoporous silica and Nafion composite electrodes. *Analytica chimica acta*, 620(1), 55-63.
- [33] Galindo, G., Fernández Turiel, J. L., Parada, M.Á., & Gimeno, D. (2005). Arsénico en aguas: origen, movilidad y tratamiento.
- [34] Jankong, P., Chalhoub, C., Kienzl, N., Goessler, W., Francesconi, K. A., & Visoottiviseth, P. (2007). Arsenic accumulation and speciation in freshwater fish living in arsenic-contaminated waters. *Environmental Chemistry*, 4(1), 11-17.
- [35] Revuelta, C. C., Benedi, J.Á., Benítez, M. A., Diez, P. M., & Rodríguez, S. B. (2003). Contaminación por arsénico en aguas subterráneas en la provincia de Valladolid: variaciones estacionales. *Estudios de la zona no saturada del suelo*, 1.

[36] de Esparza, M. C. (2006, June). Presencia de arsénico en el agua de bebida en América Latina y su efecto en la salud pública. In Mexico City. International Congress: Natural Arsenic in Groundwaters of Latin America (pp. 20-24).

[37] Scott, D. A. (1998). Technical examination of ancient South American metals: some examples from Colombia, Perú and Argentina. *Boletín Museo del Oro*, 44(45), 79-105.

[38] CAR. 2009. Evaluación ambiental y plan de gestión ambiental: Versión final. Río Bogotá, adecuación hidráulica y recuperación ambiental. Corporación Autónoma Regional (CAR), Bogotá.

[39] Miranda, D., Carranza, C., Rojas, C. A., Jerez, C. M., Fischer, G., & Zurita, J. (2011). Acumulación de metales pesados en suelo y plantas de cuatro cultivos hortícolas, regados con agua del río Bogotá. *REVISTA COLOMBIANA DE CIENCIAS HORTÍCOLAS*, 2(2).

[40] RUIZ, J. Evaluación de tratamientos para disminuir cadmio en lechuga (*Lactuca sativa* L.) regada con agua del río Bogotá Evaluation of treatments to reduce cadmium concentration in lettuce (*Lactuca sativa* L.) irrigated with water from the Bogota River.

[41] de Paiva, L. B., Morales, A. R., & Guimaraes, T. R. (2006). Propiedades mecánicas de nanocompositos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros Ciencia e Tecnología*, 16(2), 136.

[42] Fasce, L. A. (2002). Comportamiento mecánico de polipropileno modificado con una poliolefina elastomérica (Doctoral dissertation, Tesis doctoral, INTEMA, UNMdP).

- [43] Bracho, N. (2006). Producción y Aplicaciones del polipropileno. Polímeros y otros materiales: conceptos básicos y aplicaciones. Escuela Inter- nacional de Polímeros.
- [44] Ch. Zhang, D. Zhang, et al, Preparation of a novel adsorbent and heavy metal ion adsorption. *J. End. Fibers and Fab.* 9(2014)165
- [45] Shannon, M. A., Bohn, P. W., Elimelech, M., Georgiadis, J. G., Marinas, B. J., & Mayes, A. M. (2008). Science and technology for water purification in the coming decades. *Nature*, 452(7185), 301-310.
- [46] Lagiére, R., & Roehrich, O. (1969). *El algodón*. Blume.
- [47] Guillén, J. G., & Garrido, J. M. (1987). *Algodón y Celulosa: Estructura y propiedades*. Universitat Politècnica de Catalunya.
- [48] Medina, C. A. B., Fernández, R. O., Cervera, J. V. G., González, P., & Vega, J. A. (2006). Algodón: variabilidad espacial de las propiedades físico químicas del suelo y su relación con el rendimiento. *Agricultura de conservación: AC*, (2), 39-42.
- [49] Wakelyn, P. J., Bertoniere, N. R., French, A. D., Thibodeaux, D. P., Triplett, B. A., Rousselle, M. Á., & Gamble, G. R. (2010). *Cotton fiber chemistry and technology*. CRC Press.
- [50] Barrero de Lozano, B. E. Ensayos de resistencia de la fibra del algodón. *El Algodonero (Colombia)* (Ago 1979), 100(136), 46-59.
- [51] Meulemeester, D. D. Propiedades mecánicas de los hilos de algodón en función de las características de las fibras.

[52] Designation: E2535-07 (Reapproved 2013), Standard Guide for Handling Unbound Engineered Nanoscale Particles in Occupational Settings. ASTM International.

[53] E. González, F. Gonzalez. Síntesis por radiación con microondas de nanotubos de carbono. Univ. Scient. 13(2008)258-266.

[54] Bandow, S., Asaka, S., Zhao, X., & Ando, Y. (1998). Purification and magnetic properties of carbon nanotubes. Applied Physics A: Materials Science & Processing, 67(1), 23-27.

[55] Ajiki, H., & Ando, T. (1993). Magnetic-Properties of Carbon Nanotubes. Journal of the Physical Society of Japan, 62(7), 2470-2480.

[56] Atieh, M. A., Bakather, O. Y., Al-Tawbini, B., Bukhari, A. A., Abuilaiwi, F. A., & Fettouhi, M. B. (2011). Effect of carboxylic functional group functionalized on carbon nanotubes surface on the removal of lead from water. Bioinorganic chemistry and applications, 2010.

[57] Tarleton, S., & Wakeman, R. (2005). Solid/liquid separation: principles of industrial filtration. Elsevier.

[58] M.J. Shadbad, A. Mohebbi, A. Soltani et al. Mercury (II) removal from aqueous solutions by adsorption on multi-walled carbon nanotubes. Korean J. Chem. Eng. 28(2011)1029-1034.

[59] M. Soleimani, M. G. Afshar, A. Sedghi. Amino-Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes and Its Use for Solid Phase Extraction of Mercury Ions from Fish Sample ISRN Nanotec. 2013(2013) 1.

[60] N. Mosquera, et al. (2014) Revista Internacional de Remediación Ambiental. Submitted

[61] S. Salinas, Tesis de Ms; S. Salinas, N. Mosquera, L. Yate, E. Coy, G. Yamhure, E. González. Surface Plasmon Resonance Nanosensor for the Detection of Arsenic in Water. Sensors & Transducers, submitted 2014.

[62] S. Salinas, N. Mosquera, L. Yate, E. Coy, G. Yamhure, E. González. Autonomous Nanosensor System for Monitoring and Quantifying Arsenic in Water, NSTI-Nanotech, ISBN 978-1-4822-5830-1 Vol 3 2014.