



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

---

FACULTAD DE QUÍMICA

POTENCIALIDAD DE LA TÉCNICA DE EMISIÓN DE  
RAYOS X INDUCIDA POR  
PARTÍCULAS (PIXE) EN  
EL ANÁLISIS DE  
ELEMENTOS TRAZA EN AGUA DE MAR

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
Q U Í M I C O  
P R E S E N T A:  
OSCAR GONZÁLEZ TENORIO



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**Jurado asignado:**

Presidente	Prof. J. Manuel Navarrete Tejero
Vocal	Prof. María del Carmen Sansón Ortega
Secretario	Prof. Corina Solis Rosales
1er. Suplente	Prof. Trinidad Martínez Castillo
2º. Suplente	Prof. Juan Ramírez Balderas

**Sitio en donde se desarrolló el tema:**

Instituto de Física

---

Dra. Corina Solis Rosales

**Asesora**

---

Oscar González Tenorio

**Sustentante**

*Confía en el tiempo  
Que suele dar  
Dulces salidas  
A muchas  
Amargas dificultades*

*Miguel Cervantes de Saavedra*

## **AGRADECIMIENTOS**

*Quiero agradecer y dedicar esta tesis a mis padres, Ma. Isabel y Raúl, que me dieron todo su apoyo durante mi carrera y durante el tiempo después de haber concluido los créditos, en el cual realice esta tesis. El camino ha sido largo, pero afortunadamente todo llega a su fin y ahora es el momento de cosechar todo lo sembrado y disfrutar de sus beneficios.*

*También quiero agradecerles a mis hermanas, Patty y Paola, que me han soportado todos mis cambios de humor y que a pesar de todo lo que pude haber hecho, han estado ahí cuando he tenido dificultades ofreciéndome su apoyo y comprensión.*

*Un agradecimiento también "a los de siempre" que bien o mal siempre me hicieron pensar en que debía terminar lo que había empezado, aunque muchas veces no lo hice, pero se agradece. En especial les quiero agradecer a Oliver y a Jessica que fueron un gran apoyo para que yo terminara con esta tesis.*

*Quiero hacer un agradecimiento especial a la Prof. Ma. Del Carmen Sansón por haberme orientado adecuadamente para que en mi tesis se reflejara un poco más el conocimiento que había adquirido durante la carrera.*

*Le agradezco de todo corazón a Karim López por haber tenido la paciencia de explicarme el funcionamiento del Peletrón, así como por haberme apoyado en el análisis de las muestras.*

*Agradezco al Instituto de Física de la UNAM por los recursos y el apoyo brindados para la realización del trabajo experimental. Al Dr. Edmundo Ducoing Chaho de la UAM Iztapalapa quien suministró las muestras de agua de mar que se analizaron en el estudio de campo. A Francisco Jaimés por la ayuda brindada durante el análisis de las muestras en el acelerador Peletrón. A la Dr. Corina Solís por haberme ayudado en el cálculo de las concentraciones de las muestras a partir de los espectros generados por el análisis por PIXE. Al proyecto DGAPA No. IN228603-3 por los recursos brindados para la realización de este trabajo.*

## TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCIÓN.....	6
OBJETIVOS.....	9
1. ANTECEDENTES.....	12
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	53
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	63
4. CONCLUSIONES.....	84
REFERENCIAS.....	86

## INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural de vital importancia en nuestro planeta. Este hecho debería ser suficiente para hacernos conscientes que la protección de este recurso es fundamental. Sin embargo, aún no se entiende lamentablemente que al contaminar el agua estamos atentando contra nuestra propia supervivencia.

Al paso del tiempo, los cuerpos de agua se han convertido en el destino de todos los contaminantes que se generan en la tierra. El agua en la tierra se mueve a través de un ciclo hidrológico y los contaminantes que no son degradados o eliminados durante este ciclo se depositan en ríos, lagos, lagunas y mantos acuíferos. A lo largo del tiempo, el agua contaminada de todos los cuerpos de agua en la tierra llega al océano, siendo éste el más perjudicado por la contaminación [1].

Aunque los mares poseen una sorprendente capacidad natural de autodepuración, la bioacumulación progresiva y la estabilidad de diversos contaminantes están haciendo que sean incapaces de eliminar todo lo que llega a ellos.

En los años cincuenta se suscitó un hecho que cambiaría para siempre el concepto que se tenía sobre la contaminación del agua en el ambiente marino. En Minamata, una población pesquera japonesa, se contaminó toda el agua de la zona en donde se realizaba el cultivo de peces y moluscos, esto debido a una descarga de agua residual proveniente de una fábrica productora de acetaldehído; como resultado todos los productos pesqueros obtenidos en Minamata estaban contaminados por mercurio [3]. Cientos de personas murieron por hidrargirismo<sup>1</sup> al ingerir estos productos. A raíz de lo sucedido en Minamata se entendió lo peligroso que puede llegar a ser para el ser humano la contaminación del agua de mar.

Actualmente, entre los contaminantes químicos presentes en los mares se consideran a los metales pesados los más peligrosos. Los metales pesados es un grupo de contaminantes que genera repercusiones no solo a nivel ambiente marino sino también a nivel seres humanos ya que muchos de estos contaminantes son biotransportados a través de las cadenas tróficas [2], lo cual fue evidente en lo sucedido en Minamata. Hoy en día se realizan rigurosos monitoreos para detectar la presencia de metales pesados en el agua de mar.

Con el tiempo se encontró que las zonas costeras, entre todos los ambientes marinos, son las áreas en las que primero se resienten los efectos de la contaminación generada por las descargas de aguas residuales industriales, agrícolas y municipales [4]. Además, las zonas costeras son las receptoras de toda la contaminación proveniente del océano abierto, la cual se moviliza a través de las mareas y el viento.

A la fecha se han realizado una gran cantidad de estudios para determinar la presencia de metales pesados en zonas costeras. Sin embargo, dada la dinámica natural de los ecosistemas, su determinación debe realizarse de forma continua en varias regiones

---

<sup>1</sup> La enfermedad de Minamata o hidrargirismo es la intoxicación por mercurio que provoca lesiones al sistema nervioso generando anomalías de la percepción, pérdida de control muscular, ceguera y en muchos casos la muerte después de un tormentoso sufrimiento.

naturales donde la pesca, la acuicultura y el turismo son la principal fuente de explotación. Ante esto, el desarrollo de técnicas que permitan de una forma sencilla, rápida y sistemática determinar metales pesados en agua de mar se vuelve de gran relevancia y de una infinita utilidad.

Actualmente, existen pocas técnicas analíticas validadas internacionalmente para realizar estudios en los que se determinen metales pesados en el agua de mar [5]. Sin embargo, varias instituciones están realizando esfuerzos para desarrollar métodos que permitan una adecuada cuantificación de los metales que son considerados de interés ambiental<sup>2</sup>.

En el Instituto de Física se están montando métodos basados en una de las técnicas de origen nuclear con mayor versatilidad, la cual es conocida como Emisión de Rayos X Inducida por Partículas (PIXE), en el análisis de metales pesados a nivel traza en aguas de origen natural con el fin de probar la potencialidad que posee esta técnica ante tales análisis. El análisis mediante la técnica de PIXE es idóneo para realizar determinaciones de metales a nivel traza. Los límites de detección que se alcanzan con esta técnica son del orden de las partes por billón [6], adecuados para cualquier estudio de tipo ambiental. PIXE también posee la ventaja sobre otras técnicas de poder analizar muestras en poco tiempo ya que el tipo de análisis que realiza es multielemental. Es decir, en una muestra se pueden analizar gran cantidad de metales simultáneamente. Las capacidades analíticas de PIXE se adecuan perfectamente a la determinación de elementos traza. PIXE como técnica de análisis es idónea para dicha determinación pero presenta una desventaja en el análisis de muestras líquidas que se debe abatir. La técnica de PIXE solamente es capaz de analizar muestras sólidas, lo que implica que al trabajar con muestras líquidas es necesario preconcentrar las muestras y separar los elementos traza del medio acuoso en una fase sólida.

Existen muchos métodos gravimétricos que nos permiten obtener precipitados de compuestos metálicos a partir de una disolución acuosa [7]. Sin embargo varios de esos métodos no son aplicables en aguas de origen natural ya que dichas aguas tienen una composición sumamente compleja. Por lo que, para analizar metales a nivel de traza en aguas naturales es necesario emplear preconcentraciones selectivas que eviten en lo posible el efecto matriz. Muchos procedimientos de preconcentración utilizan agentes quelantes que son selectivos pero solamente para uno o dos iones metálicos. Los complejos resultantes se extraen en fases orgánicas o son absorbidos por carbón activado para su separación [8, 9]. Los complejos pueden ser también coprecipitados con un agente colector. Se ha comprobado que la mejor forma de extraer los metales a nivel traza de medios acuosos es utilizando agentes colectores o coprecipitantes para analizarlos por PIXE [10]. Esto se debe a que los métodos de preconcentración por coprecipitación son los únicos que nos permiten de forma simultánea separar una gran cantidad de metales traza de un medio acuoso obteniendo altos porcentajes de recuperación.

Estudios anteriores realizados en el Instituto de Física han comprobado que se obtienen buenos resultados con el acoplamiento de un método de preconcentración por coprecipitación denominado “método de carbamatos” con la técnica de PIXE en el análisis de aguas dulces de origen natural [11]. Basándonos en esta experiencia, se cree que

---

<sup>2</sup> Las normas en materia ambiental que imperan en cada país son las que determinan que metales se consideran de interés ambiental. En México, se consideran como metales de interés ambiental al arsénico, cadmio, cobre, cromo, mercurio, níquel, plomo y al zinc.

existe la posibilidad de obtener resultados similares y altamente confiables en el análisis de metales traza en agua salada siguiendo la misma metodología.

La validación de métodos analíticos es fundamental para determinar si un método cumple con el propósito para el cual fue diseñado [12]. Por lo anterior, se vuelve determinante para evaluar la potencialidad de un método, el realizar su validación siguiendo la Guía de Validación de Métodos Analíticos del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos - México, A. C.

Un método que es validado y que cumple con los criterios de aceptación se vuelve viable, confiable y reproducible. Por lo que, en este trabajo se hizo el esfuerzo de demostrar que en el Instituto de Física es posible implementar el método de preconcentración por carbamatos acoplado a PIXE para determinar elementos traza en agua de mar cumpliendo con todos los criterios de aceptación para su validación como método analítico.

## OBJETIVOS

### OBJETIVO GENERAL

- Evaluar la potencialidad que posee la técnica de PIXE en el análisis de metales pesados a nivel traza en muestras de agua de mar.

### OBJETIVOS PARTICULARES

- Comparar los porcentajes de recuperación, como criterio de viabilidad, que genera el método de preconcentración por carbamatos acoplado a PIXE en el análisis de metales pesados en muestras de agua de mar y de agua dulce artificiales.
- Validar la técnica de PIXE en el análisis de metales pesados en muestras de agua de mar preconcentradas por coprecipitación siguiendo la Guía de Validación de Métodos Analíticos del Colegio Nacional de Químicos Farmacéuticos Biólogos - México, A. C.
- Aplicar la técnica de PIXE en muestras reales de aguas naturales de diferentes orígenes predominantemente de aguas superficiales de zonas costeras para determinar su potencialidad en estudios de campo que determinen su grado de contaminación.

# CAPITULO 1



# ANTECEDENTES

---



---

## ANTECEDENTES

<b>1.1</b>	<b>COMPONENTES DEL AGUA DE MAR.....</b>	<b>12</b>
1.1.1	COMPONENTES INORGÁNICOS DISUELTOS.....	12
1.1.1.1	COMPONENTES MAYORES , MENORES Y TRAZA.....	13
1.1.1.2	GASES DISUELTOS.....	17
1.1.2	MATERIA ORGÁNICA DISUELTA Y PARTICULADA .....	18
<b>1.2</b>	<b>LOS METALES EN EL AMBIENTE MARINO .....</b>	<b>19</b>
1.2.1	ORIGEN DE LOS METALES PESADOS PRESENTES EN EL MAR .....	20
1.2.2	COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL AMBIENTE MARINO.....	22
1.2.2.1	METALES CON COMPORTAMIENTO CONSERVATIVO .....	23
1.2.2.2	METALES DE TIPO NUTRIENTE.....	24
1.2.2.3	METALES CON COMPORTAMIENTO NO CONSERVATIVO.....	25
1.2.3	CRITERIOS DE CALIDAD PARA AGUAS SUPERFICIALES .....	26
<b>1.3</b>	<b>TÉCNICA DE EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS .....</b>	<b>29</b>
1.3.1	PRINCIPIOS BÁSICOS .....	30
1.3.2	DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA .....	33
<b>1.4</b>	<b>PRECONCENTRACIÓN POR COPRECIPITACIÓN .....</b>	<b>38</b>
1.4.1	AGENTES PRECIPITANTES .....	40
1.4.2	FACTORES QUE GOBIERNAN LA SOLUBILIDAD DE UN COMPLEJO.....	43
1.4.2.1	EFEECTO DEL pH .....	45
1.4.2.2	EFEECTO DE LA FUERZA IÓNICA.....	47

## 1. ANTECEDENTES

### 1.1 COMPONENTES DEL AGUA DE MAR

Todos los elementos presentes de forma natural en el planeta son, teóricamente, componentes del agua de mar [13]. Los elementos presentan diferente especiación química en el agua de mar y pueden estar presentes como compuestos inorgánicos iónicos y no iónicos, así como materia orgánica formada por compuestos orgánicos disueltos o particulados. La composición del agua de mar refleja no sólo la abundancia relativa de los elementos en los ríos, la principal fuente de iones disueltos, sino también la facilidad con la cual estas sustancias participan en procesos biogeoquímicos y la tendencia que poseen para incorporarse al sedimento marino. Por su misma composición, el agua de mar es considerada una de las matrices naturales más complejas para el desarrollo de métodos analíticos. Para lograr desarrollar con éxito un método analítico es, por lo tanto, fundamental conocer sus componentes para así determinar las posibles interferencias que podrían presentarse.

La forma más simple de clasificar a los componentes químicos del agua de mar es dividiéndolos en componentes disueltos y material particulado (figura 1.1). Históricamente, se considera que es material particulado todas aquellas moléculas o agregados moleculares mayores a  $0.45 \mu\text{m}$  [5].

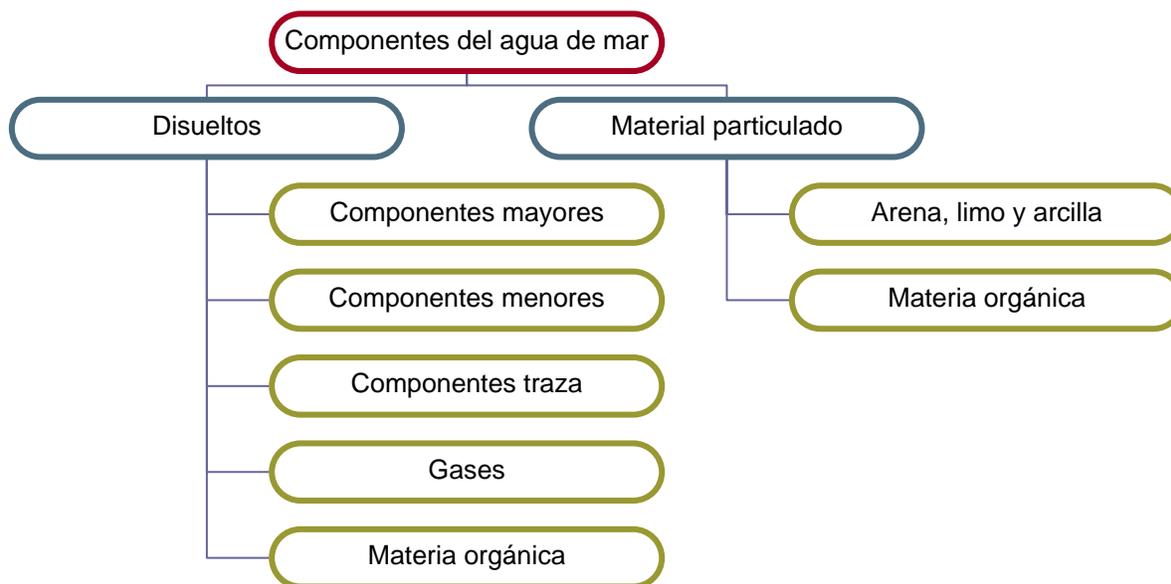


Figura 1.1. Clasificación de los componentes del agua de mar.

#### 1.1.1 COMPONENTES INORGÁNICOS DISUELTOS

Los componentes disueltos, en general, son de dos tipos: orgánicos o inorgánicos. La forma en que se mide la cantidad total de sólidos inorgánicos disueltos en el agua es a través de la salinidad [14]. En los mares, esta propiedad depende de fenómenos físicos como la evaporación, la precipitación y el aporte de agua dulce a través de ríos y

escorrentía. Las unidades más usadas para la salinidad son las partes por mil ( $\text{‰}$ ) y matemáticamente se expresa como:

$$S(\text{‰}) = \frac{\text{g de iones inorgánicos disueltos}}{1 \text{ kg de agua}} \times 1000$$

El agua de mar tiene una salinidad muy alta con respecto a los demás cuerpos de agua del planeta, contiene 300 veces más sólidos inorgánicos disueltos que el agua promedio de los ríos. La salinidad del agua de mar varía de 33 a 37 $\text{‰}$ , con un promedio de 35 $\text{‰}$ . Es de destacar que solamente 11 iones son los que contribuyen al 99% de esta salinidad, los cuales son conocidos como los componentes mayores y menores del agua de mar [15]. El restante 1% esta constituido por los elementos traza y demás iones disueltos en el mar.

#### 1.1.1.1 COMPONENTES MAYORES, MENORES Y TRAZA

Los componentes mayores están presentes en proporciones constantes a lo largo y ancho del océano ya que sus concentraciones están controladas principalmente por procesos físicos. El resto de iones no presentan constancia en sus concentraciones ya que su presencia es alterada por procesos biológicos y químicos que ocurren en el océano y en su sedimento.

Aunque los elementos mayores, menores y traza poseen características y comportamientos diferentes, estrictamente esta clasificación se hace únicamente en base a su concentración (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Criterios para la clasificación de los componentes mayores, menores y traza.

COMPONENTES	CONCENTRACIÓN	IONES
Mayores	mayor a 0.1 g/Kg	$\text{Cl}^-$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{+2}$ , $\text{SO}_4^{-2}$ , $\text{Ca}^{+2}$ , $\text{K}^+$ y $\text{HCO}_3^-$
Menores	entre 1 y 100 mg/Kg	$\text{H}_3\text{BO}_4^-$ , $\text{CO}_3^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{Sr}^{+2}$ , y $\text{F}^-$
Traza	menor a 1 mg/Kg	Metales traza entre otros.

Los elementos mayores aportan más del 99.5% de los solutos disueltos en el agua de mar. En comparación, los elementos menores y traza (0.32 %) no logran igualar la aportación del elemento mayor con menor presencia en el agua de mar,  $\text{HCO}_3^-$  0.36 % (figura 1.2).

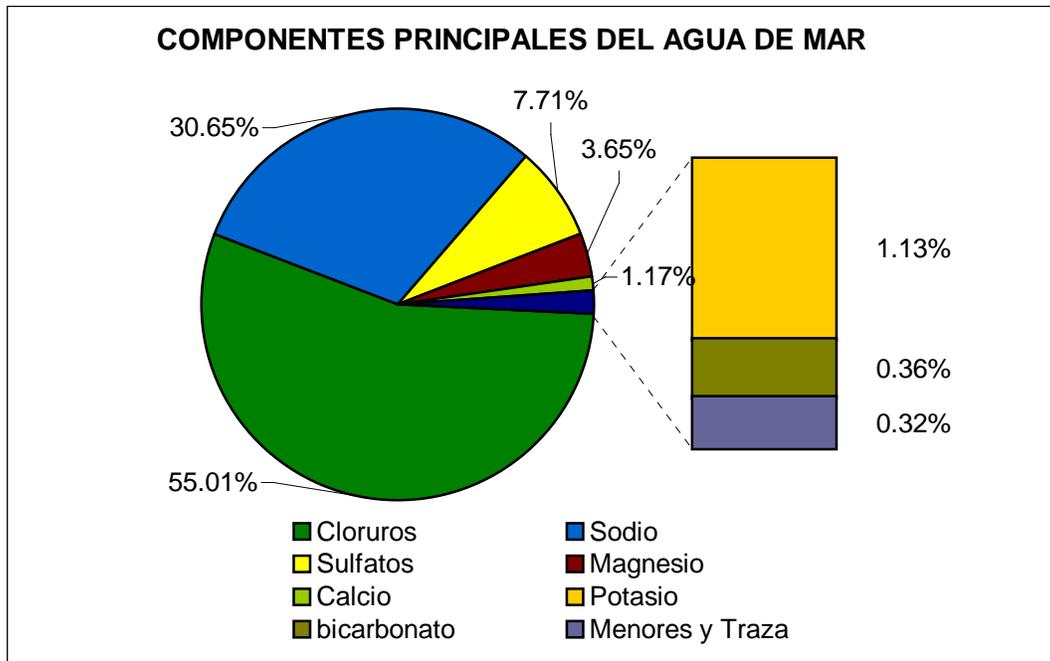


Figura 1.2. Composición porcentual de los elementos mayores, menores y traza.

En la tabla 1.2 se muestran las concentraciones típicas de los componentes mayores del agua de mar. Existen grandes diferencias entre estos componentes con respecto a su concentración, donde se logran diferencias hasta de 3 órdenes de magnitud. Esto se debe a que la abundancia de los elementos en el océano es función de su solubilidad y de su reactividad o su grado de participación en procesos físicos y químicos.

Tabla 1.2. Concentración promedio de los componentes mayores a salinidad  $S = 35\text{‰}$

COMPONENTE		CONCENTRACIÓN	
		g/Kg	mmol/Kg
Sodio	$\text{Na}^+$	10.781	468.96
Magnesio	$\text{Mg}^{2+}$	1.284	52.83
Calcio	$\text{Ca}^{2+}$	0.412	10.28
Potasio	$\text{K}^+$	0.399	10.21
Cloruro	$\text{Cl}^-$	19.353	545.88
Sulfato	$\text{SO}_4^{2-}$	2.712	28.23
Bicarbonato	$\text{HCO}_3^-$	0.126	2.06

El grado de solubilidad de los diferentes minerales que son intemperizados y llevados al océano es diferente. Muchos de los elementos comunes en las rocas, como lo son el silicio y el aluminio, no son muy solubles y son transportados por los ríos, la principal fuente de aporte de agua a los océanos, y depositados principalmente como partículas sólidas de arena y arcilla en el sedimento marino.

Aunque los ríos aporten la mayor cantidad de agua a los mares, los mares poseen una composición totalmente diferente a los ríos (figura 1.3). El sodio de los ríos al no tener mucha participación en procesos biogeoquímicos en el océano es acumulado presentando una alta concentración en los mares. En cambio el calcio, aunque es incluso más abundante que el sodio en los ríos, es un importante constituyente en las conchas de organismos marinos, por tanto su abundancia en el agua de mar es mucho menor.

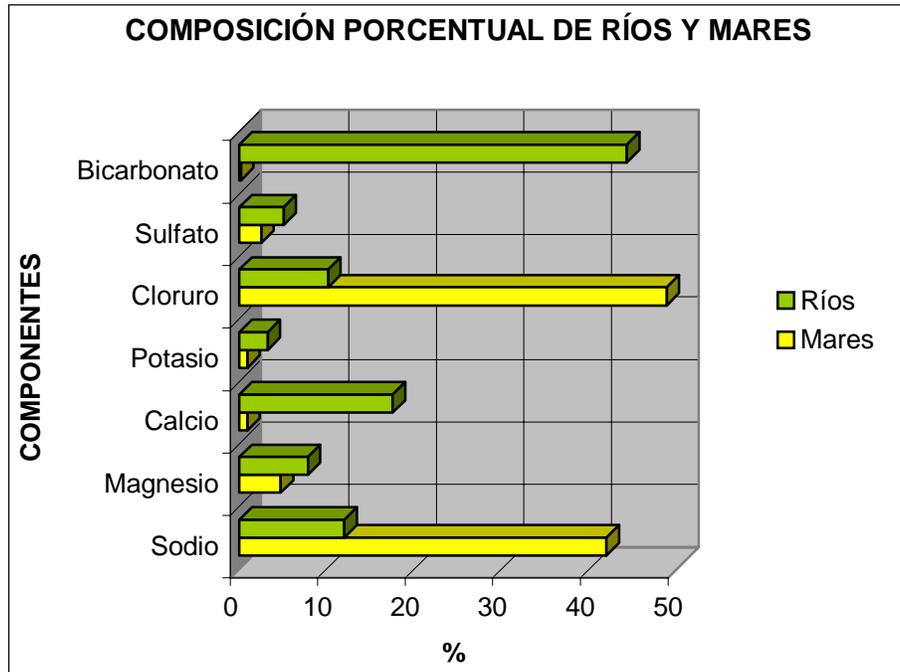


Figura 1.3. Comparación de la composición porcentual de mares y ríos.

El sodio y los cloruros forman más del 85% del contenido de sal en el agua de mar. Por lo que estos iones determinan prácticamente el balance de carga en los mares. En los ríos, el calcio y el bicarbonato son los iones más abundantes (tabla 1.3).

Tabla 1.3. Composición promedio de ríos y mares.

COMPONENTE		CONCENTRACIÓN mmol/Kg	
		Mares	Ríos
Sodio	Na <sup>+</sup>	468.96	0.26
Magnesio	Mg <sup>2+</sup>	52.83	0.17
Calcio	Ca <sup>2+</sup>	10.28	0.38
Potasio	K <sup>+</sup>	10.21	0.07
Cloruro	Cl <sup>-</sup>	545.88	0.22
Sulfato	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	28.23	0.11
Bicarbonato	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2.06	0.96

El siguiente grupo en importancia de componentes del agua de mar son los componentes menores. Los componentes menores son 4 iones cuya contribución a la salinidad total del agua de mar es del 0.6% únicamente (tabla 1.4).

Tanto los componentes mayores como los componentes menores están presentes en una concentración no menor a 1 mg/Kg.<sup>1</sup>

Tabla 1.4. Concentración de los componentes menores a salinidad S = 35‰

COMPONENTE		CONCENTRACIÓN	
		mg/Kg	mmol/Kg
Estroncio	Sr <sup>2+</sup>	7.94	0.0906
Boratos	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	25.7	0.416
Bromuros	Br <sup>-</sup>	67.0	0.844
Fluoruros	F <sup>-</sup>	1.3	0.068

Los elementos o componentes traza del agua de mar son un grupo constituido por todos los demás elementos o especies químicas que se encuentren en el mar. Teóricamente, este grupo está formado por todos los elementos presentes de forma natural en el planeta que no forman parte de los componentes mayores o menores. Dadas las limitaciones analíticas aun existentes, no se ha logrado en su totalidad caracterizar a este grupo de componentes del agua de mar. Sin embargo, se sabe que los componentes traza son generalmente iones metálicos que en su mayoría no contribuyen a la salinidad del agua.

Dentro de los metales encontrados en el agua de mar, se han estudiado arduamente los metales pesados que son de gran importancia porque pueden fungir como elementos esenciales para la vida marina o como peligrosos contaminantes. Los metales traza se encuentran en concentraciones muy variadas, esto se debe a que su concentración está sujeta a la demanda bioquímica, así como a la localización geográfica y al nivel de contaminación que presenta el mar en el cual se encuentren (tabla 1.5).

Tabla 1.5. Concentración en µg/Kg de metales en diferentes zonas costeras [16, 17].

ELEMENTO	ZONA COSTERA			
	MAR DEL NORTE, REINO UNIDO	GOLFO DE MÉXICO		
		OCCIDENTAL	CENTRAL	ORIENTAL
Cd	0.005-0.48	<0.20	-	0.02-1.7
Cr	-	0.8	-	0.2-2.2
Cu	0.01-6.8	0.2-0.9	0.5-0.9	0.1-3.2
Hg	0.003-0.08	0.02	<0.03	0.03
Ni	0.01-4.8	<2.0	<0.1	-
Pb	0.006-1.23	<0.05	<0.10	0.1-1.2
Zn	0.006-70	2.5	2.6	0.2-5.0

<sup>1</sup> En los estudios ambientales relacionados con aguas naturales, se prefiere utilizar unidades de concentración basadas en kilogramos ya que un kilogramo de agua es igual bajo cualquier condición de presión o temperatura.

### 1.1.1.2 GASES DISUELTOS

La presencia de gases disueltos en los mares es necesaria para la supervivencia de las plantas y animales marinos. Los gases que hacen posible mantener las condiciones óptimas para la vida marina son el nitrógeno, el dióxido de carbono y el oxígeno. La principal fuente de nitrógeno y dióxido de carbono es la atmósfera. Por el contrario, la fuente primaria del oxígeno disuelto en el océano es la fotosíntesis de las plantas que se lleva a cabo en la zona fótica<sup>2</sup> [18].

Los organismos marinos utilizan al nitrógeno para construir proteínas y otras sustancias. Sin embargo, estos organismos no pueden usar al nitrógeno molecular directamente sino en forma de óxidos de nitrógeno. Aunque algunas bacterias del fondo marino son capaces de manufacturar nitratos a partir del nitrógeno molecular disuelto en el agua, la mayoría de los compuestos de nitrógeno que necesitan los organismos son reciclados. Por lo tanto, el nitrógeno en forma molecular es biológicamente inactivo y su concentración cambia solo por procesos físicos.

El oxígeno, por su parte, es biológicamente activo, su concentración cambia por procesos químicos y biológicos. Tiene gran importancia ya que los ciclos biogeoquímicos de los elementos menores y traza están fuertemente influenciados por las reacciones redox. La química redox del agua está principalmente controlada por la reducción de oxígeno. La pareja  $O_2/H_2O$  es el agente oxidante dominante debido a su abundancia y reactividad. Sin embargo, la principal razón de su importancia es que el oxígeno es vital para que los organismos marinos respiren.

El dióxido de carbono, por su parte, al disolverse en el agua reacciona para formar tres especies principales: el ion bicarbonato ( $HCO_3^-$ ), el ion carbonato ( $CO_3^{2-}$ ) y el ácido carbónico ( $H_2CO_3$ ). El sistema de carbonatos que forman estas especies es el encargado de mantener el pH del océano entre 7.4 y 8.4 siendo un amortiguador natural del pH que previene cambios drásticos del mismo cuando se le añaden ácidos o bases.

La secuencia química de las reacciones del sistema de carbonatos es:



Si el pH del océano se vuelve más ácido la reacción procede hacia la izquierda, consumiendo iones  $H^+$  y por tanto subiendo el pH. Si el pH del océano se vuelve más alcalino la reacción procede hacia la derecha, produciendo iones  $H^+$  y restableciendo el pH.

El dióxido de carbono es muy soluble en el agua, y por tanto su concentración es mucho mayor en el océano que en la atmósfera. El oxígeno, por su parte, tiene una presencia aproximadamente 100 veces mayor en la atmósfera que en todo el océano. El nitrógeno,

<sup>2</sup> La zona fótica es la sección con una profundidad de 1 Km desde la superficie del océano. En esta zona es donde logra penetrar la luz solar, lo que hace posible que se lleve a cabo el proceso de fotosíntesis dentro del océano.

por su parte, es el más soluble en el agua de mar y esto es evidente ya que el 48% de los gases disueltos en el mar es nitrógeno (figura 1.4).

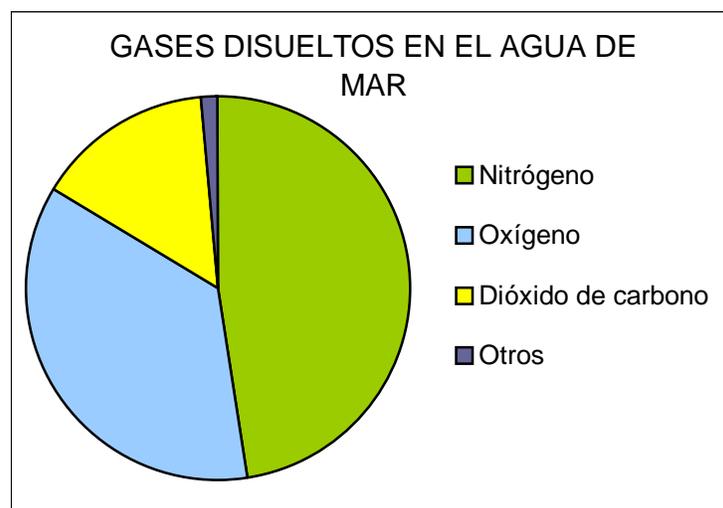


Figura 1.4. Composición porcentual de los gases disueltos en el agua de mar.

Las concentraciones de todos los gases disueltos en los mares están determinadas por su solubilidad. La solubilidad, a su vez, es controlada por la temperatura y la salinidad, siendo la temperatura el principal factor. A mayor temperatura, menor será la solubilidad de los gases, y a menor salinidad, mayor será la solubilidad. Así, el agua en los polos tiene mayor cantidad de gases disueltos que el agua de los mares tropicales.

### 1.1.2 MATERIA ORGÁNICA DISUELTA Y PARTICULADA

La materia orgánica es uno de los principales interferentes en la determinación de elementos traza en aguas de origen natural. Tiene la propiedad de oxidarse de forma natural y continua para formar compuestos más simples, por lo que ha sido un objeto difícil de estudio y caracterización. Sin embargo, aunque no se ha logrado caracterizar la materia orgánica en su totalidad, se sabe que tiene tres principales fuentes de aporte al mar que son el lavado de suelos, el metabolismo de organismos marinos y los desechos de animales terrestres [19].

La materia orgánica que tiene su origen en el lavado de suelos está compuesta principalmente por ácidos húmicos. Entre los compuestos que son originados por el metabolismo de organismos marinos se encuentran los carbohidratos, proteínas, aminos, amidas, lípidos, pigmentos, vitaminas, hormonas entre otros. Por su parte, la materia orgánica formada por los desechos de animales terrestres está compuesta principalmente por derivados de la urea, cadaverina y putrescina.

El exceso de materia orgánica en el agua puede conllevar una fuerte interferencia en cualquier tipo de método analítico además de una contaminación de tipo biológico.<sup>3</sup>

La materia orgánica juega un papel muy importante dentro del ecosistema marino como fuente de alimentación para organismos autótrofos y heterótrofos ya que está compuesta en gran parte por nutrientes.

Los tres nutrientes más importantes en el océano son: el fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), el nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ) y la sílice disuelta ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ). El  $\text{PO}_4^{3-}$  y el  $\text{NO}_3^-$  están regulados por los ciclos biogeoquímicos del P y el  $\text{N}_2$  respectivamente. La sílice es controlada por los equilibrios de solubilidad del silicato sólido.

En el océano el fosfato se encuentra en forma disuelta y particulada. En ambas formas puede ser orgánico o inorgánico. El fósforo inorgánico está presente principalmente como ortofosfato ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) en el agua de mar. Por su parte, el fósforo orgánico está en forma de fosfoazúcares, fosfolípidos y ésteres fosfatados.

La química marina del nitrógeno está fuertemente controlada por las reacciones redox que están mediadas por los organismos marinos. Como resultado el nitrógeno está presente en el agua de mar en muchos estados de oxidación; como ion nitrato ( $\text{NO}_3^-$ ), ion nitrito ( $\text{NO}_2^-$ ), óxido nitroso gaseoso ( $\text{N}_2\text{O}$ ), óxido nítrico gaseoso ( $\text{NO}$ ), nitrógeno gaseoso ( $\text{N}_2$ ), amonio gaseoso ( $\text{NH}_3$ ), ion amonio ( $\text{NH}_4^+$ ) y amino orgánico ( $\text{RNH}_2$ ).

En el océano, el silicio puede estar presente en forma particulada como ópalo biogénico o formando parte de sedimentos y rocas. También se encuentra en forma disuelta, principalmente como ácido ortosilícico,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ . De los tres nutrientes, el silicio es el único que se mantiene en forma inorgánica para ser incorporado por los organismos y así ser utilizado para construir partes duras de ópalo biogénico ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ).

### 1.2 LOS METALES EN EL AMBIENTE MARINO

Desde sus orígenes, los metales han formado parte de la composición química de los océanos. Muchos metales son esenciales para mantener el metabolismo de los organismos marinos por su utilización en procesos biocatalíticos. La naturaleza posee en sí mecanismos de aporte y regulación de los metales en el ambiente marino a través de los ciclos biogeoquímicos.

Entre los organismos y los metales hay un balance muy delicado. Los metales útiles para los organismos se vuelven altamente peligrosos al aumentar sus concentraciones y los metales ya altamente tóxicos, tales como el Cd y el Hg, se vuelven letales [20].

Los metales son clasificados en dos grupos:

- a) Metales pesados: con densidades mayores a  $5 \text{ g/cm}^3$
- b) Metales ligeros: con densidades menores a  $5 \text{ g/cm}^3$

---

<sup>3</sup> Actualmente, existen métodos para determinar de forma global la cantidad de materia orgánica presente en el agua. Los métodos más conocidos se basan en la determinación de la cantidad de oxígeno que es necesario para oxidar la materia orgánica en su totalidad. Estos métodos son la demanda bioquímica de oxígeno (DBO) y la demanda química de oxígeno (DQO).

Todos los metales peligrosos o potencialmente peligrosos forman parte de los metales pesados. Los metales pesados participan de manera diferente en los ecosistemas marinos. Esto hace que la forma de estudio del comportamiento de los metales sea particular, determinando la especiación química de cada metal, así como de su actividad química dentro del ambiente marino identificando su origen y efecto adverso.

Los metales pesados que son considerados importantes en cuestiones ambientales y que son controlados por las normas mexicanas son:

- |             |             |
|-------------|-------------|
| 1) Arsénico | 5) Mercurio |
| 2) Cadmio   | 6) Níquel   |
| 3) Cobre    | 7) Plomo    |
| 4) Cromo    | 8) Zinc     |

Hubiera sido deseable que el presente trabajo se basara en el análisis y estudio de estos 8 elementos traza. Sin embargo, en estudios anteriores se ha comprobado que la preconcentración por carbamatos falla para As y Cr [11]. Por lo que, este trabajo fue enfocado al análisis y validación de los metales cuya recuperación por el método de carbamatos es adecuada para su cuantificación por la técnica de PIXE.

### 1.2.1 ORIGEN DE LOS METALES PESADOS PRESENTES EN EL MAR

Los metales pesados presentes en el mar tienen su origen principalmente en la corteza terrestre. Estos contaminantes de su fuente de emisión al mar son movilizados por diferentes mecanismos de transportación. Los principales mecanismos de transportación son:

1. Ríos y escorrentía.
2. Deposición atmosférica.

El mecanismo de transportación más importante se lleva a cabo a través de los ríos y la escorrentía. Sin embargo, la deposición por vía atmosférica juega un papel muy importante en el caso de ciertos metales.

Los procesos naturales y los procesos relacionados con las actividades humanas, producen particulados atmosféricos con contenidos metálicos importantes. Dependiendo de las condiciones climáticas prevalecientes, estos particulados pueden ser transportados por los vientos a grandes distancias. Estos materiales están sujetos a eventos que finalmente los depositan por precipitación directa, pluvial o incluso por nevadas.

De los numerosos estudios que existen sobre el papel que juega el transporte atmosférico como fuente de metales pesados, sobresalen los realizados con respecto al plomo y al mercurio, metales que se encuentran en los hielos del Polo Norte y Groelandia donde no existe ningún asentamiento humano [21]. Lo anterior pone de manifiesto el hecho de que la contribución atmosférica del Pb y el Hg lejos de suponerse insignificante, llega a ser incluso su principal mecanismo de transportación.

Los metales pesados, independientemente del mecanismo de transportación, tienen su origen en diferentes fuentes. Las fuentes suministradoras se clasifican en dos tipos [22]:

- a) Procesos naturales.
- b) Fuentes antropogénicas.

Los principales procesos naturales que aportan metales al ambiente marino son el intemperismo geológico y el volcanismo terrestre y submarino. El intemperismo geológico es el resultado de la desintegración y descomposición de la corteza terrestre por efecto de las condiciones climáticas. El volcanismo terrestre y submarino enriquecen el ambiente superficial con metales presentes en las capas internas de la tierra.

Los mecanismos naturales de aporte y distribución conllevan a los metales pesados a presentarse en niveles benignos en el ambiente. Sin embargo, es bien sabido que en ciertas regiones existen zonas específicas donde hay depósitos en los que se presentan concentraciones elevadas de ciertos metales, tanto en el agua como en los sedimentos asociados. Esto se da de forma natural en la formación de menas y no sería dañino al ambiente sino fuera por su explotación comercial desmedida.

Las fuentes antropogénicas son todas las actividades realizadas por el hombre que generan contaminación por metales en los ambientes acuáticos [22] y se dividen en:

- a) El quemado de combustibles fósiles.
- b) La descarga de efluentes agrícolas.
- c) La descarga de efluentes industriales.
- d) La descarga de efluentes domésticos.

Los combustibles fósiles contienen gran cantidad de metales pesados por lo que al no ser quemados de forma adecuada generan una enorme emisión de contaminantes a la atmósfera incluyendo metales pesados los cuales con el tiempo son depositados en el medio marino.

Los efluentes agrícolas son considerados fuentes emisoras de metales pesados ya que en muchas zonas de siembra de forma deliberada se continúa utilizando pesticidas cuya formulación es en base a metales pesados. Actualmente, se han prohibido el uso de pesticidas de este tipo. Sin embargo, su uso aún sigue siendo común en varias regiones del país.

Los efluentes industriales son los más controlados por las leyes mexicanas. La contaminación proveniente de efluentes industriales es determinada por el giro de la industria que la genera. En la tabla 1.6 se presentan a los principales giros industriales generadores de contaminación por metales pesados [16].

Tabla 1.6. Metales empleados según el tipo de industria.

GIRO INDUSTRIAL	Cd	Cr	Cu	Fe	Hg	Pb	Ni	Sn	V	Zn
Celulosa y papel		X	X		X	X	X			X
Petroquímica	X	X		X	X	X		X	X	X
Química	X	X		X	X	X		X		X
Fertilizantes	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Refinerías	X	X	X	X		X	X			X
Acero	X	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Fundidoras no ferrosas	X	X	X		X	X				
Motriz	x	X	X		X			X		
Cemento		X							X	X
Termoeléctrica		x	X							X

Aunque el aporte de metales pesados por efluentes industriales es importante, la fuente principal de los metales de los ríos y lagos son los efluentes domésticos. Estos efluentes están constituidos principalmente por aguas tratadas o aguas residuales municipales.

Esta situación es alarmante ya que aún no se tiene una solución. No se ha logrado regular a aquellos pequeños comercios, talleres o personas físicas que descargan sus residuos al drenaje sin ningún tratamiento previo llegando a generar altas concentraciones de metales pesados en el alcantarillado público que a la larga es descargado en los ríos y mares.

### 1.2.2 COMPORTAMIENTO DE LOS METALES EN EL AMBIENTE MARINO

Para determinar el tipo de comportamiento que presenta un metal en los ambientes marinos es necesario conocer su grado de participación o actividad química en los diferentes procesos biogeoquímicos que se llevan a cabo en el océano.

La forma de medir la actividad química de algún elemento en el mar es determinando su tiempo de residencia y su perfil de distribución. El tiempo de residencia es el periodo en el que un elemento en particular se conserva en el agua de mar en forma disuelta antes de ser removido de los océanos. Tiempos de residencia cortos indican velocidades muy rápidas de reacción y viceversa (tabla 1.7).

Tabla 1.7. Tiempos de residencia de algunos metales traza en los océanos [17].

Elemento	$\tau$ (años)
Cromo	$6 \times 10^3$
Hierro	$2 \times 10^2$
Níquel	$9 \times 10^4$
Cobre	$2 \times 10^4$
Zinc	$2 \times 10^4$
Arsénico	$5 \times 10^4$
Plomo	$4 \times 10^2$

El perfil de distribución de un elemento es el esquema que relaciona las variaciones de su concentración conforme uno avanza a través del océano. Los perfiles de distribución son de dos tipos. Los perfiles horizontales nos dan información sobre la variación de la concentración de un elemento a través de las diferentes cuencas oceánicas. Los perfiles verticales nos brindan la información de la variación de la concentración de un elemento con la profundidad del océano.

Los elementos dependiendo de su distribución (figura 1.5) así como de su tiempo de residencia son clasificados en tres grupos (Figura 1.6):

- A) Elementos con comportamiento conservativo
- B) Elementos con comportamiento de tipo nutriente
- C) Elementos con comportamiento no conservativo



traza considerados contaminantes por las normas mexicanas forma parte de este grupo. Sin embargo el arsénico es clasificado como parcialmente conservativo.

El arsénico tiene un tiempo de residencia mayor a 1000 años y además forma oxianiones estables, pero a consecuencia de la reducción y metilación que sufre debida al fitoplancton presente en la zona fótica, su perfil de distribución tiene una ligera disminución de su concentración en aguas superficiales. Está última es la razón por la cual no es posible considerarlo totalmente como conservativo [17]. El arsénico forma muchos compuestos solubles en el agua de mar, siendo todos estos tóxicos. Su especie química más usual presente en los mares es el arsenato, un oxianión que posee propiedades similares al fosfato. El arsenato puede sustituir al fosfato alterando una gran variedad de rutas metabólicas, siendo la más afectada la síntesis de ATP [23]. El arsénico es bioacumulado a lo largo de las cadenas tróficas. Algunos organismos que lo consumen han adquirido cierta tolerancia al mismo por lo que a pesar de su toxicidad no les causa daños aparentes. Los cangrejos y langostas pueden acumular grandes cantidades de arsénico sin mostrar síntomas de envenenamiento. El arsénico para los seres humanos es un veneno acumulativo que puede causar dermatitis, bronquitis y en el peor de los casos cáncer en los tejidos de la boca, el esófago, la laringe y la vejiga [24].

### 1.2.2.2 METALES DE TIPO NUTRIENTE

Los elementos de tipo nutriente presentan una distribución que es controlada por procesos biológicos, son esencialmente los elementos necesarios para sostener la vida y poseen el potencial para limitar la productividad biológica. En sus perfiles verticales se observa una reducción drástica en las aguas superficiales y un incremento de su concentración con la profundidad (figura 1.5). Los metales característicos de este grupo son el hierro, el cobre y el zinc [17].

Existen metales que no poseen funciones biológicas conocidas, pero dado que tienen una similitud química con metales de tipo nutriente, presentan su mismo comportamiento como es el caso del cadmio y el níquel [23] siendo altamente peligrosos para la vida.

De los ocho metales pesados regulados por las normas mexicanas, cuatro forman parte de los elementos de tipo nutriente: cadmio, cobre, níquel y zinc. El cadmio es un metal bioacumulable en los microorganismos. Su toxicidad proviene del hecho que ya una vez absorbido, se asocia con proteínas de bajo peso molecular y tiende a competir con el Zn en procesos enzimáticos [25]. El cadmio puede inducir anomalías cromosómicas. En el ser humano, el cadmio genera colitis, hipertensión y muerte prematura.

El cobre es uno de los metales traza más abundante. Puede encontrarse en concentraciones muy altas en aguas naturales y en su sedimento. Forma complejos fácilmente con una gran variedad de sustancias que se hallan en las aguas naturales. Su toxicidad es atribuida principalmente al ion Cu (II). Todos los organismos experimentan daños debido a concentraciones excesivas de este ion. Los peces son especialmente sensibles, en especial la trucha [23]. El cobre (II) es altamente tóxico para las algas.

El níquel es un micronutriente que en cantidades excesivas genera efectos tóxicos. La especie con mayor toxicidad del níquel es el níquel-tetra-carbonilo [26]. Este compuesto inhibe importantes procesos enzimáticos. En el ser humano, sus efectos nocivos producen dermatitis y desórdenes respiratorios, incluido el cáncer de pulmón.

El zinc es considerado como uno de los metales pesados menos peligrosos. Sin embargo, al igual que los demás metales traza que son micronutrientes, el zinc es tóxico a altas concentraciones. Puede generar la muerte de peces a una concentración de 4 mg/kg [27]. En el ser humano produce la llamada fiebre del zinc cuyos principales síntomas son escalofríos, fiebre y náuseas. En altas concentraciones puede provocar edema pulmonar.

### 1.2.2.3 METALES CON COMPORTAMIENTO NO CONSERVATIVO

Los elementos no conservativos típicamente tienen perfiles verticales que muestran decremento con la profundidad (figura 1.5). Esto es resultado de la adsorción de los iones o complejos iónicos en las partículas superficiales tales como minerales arcillosos y materia orgánica. Estos elementos son altamente reactivos y además no son muy solubles, por lo que sus tiempos de residencia son relativamente cortos.

Los metales traza más peligrosos forman parte de este grupo. De los ocho metales de interés ambiental regulados por la normatividad mexicana, el mercurio, el plomo y el cromo pertenecen al grupo de los elementos no conservativos.

El mercurio es un metal que no posee ninguna función conocida en ningún organismo vivo [20] pero es un contaminante global que tiene propiedades físicas y químicas inusuales y complejas. Todas las especies químicas del mercurio son potencialmente tóxicas siendo las más peligrosas las especies alquimercuriales [28]. En el ambiente marino, las formas más abundantes del mercurio son el metil y dimetilmercurio. Eso se debe a que en los sedimentos acuáticos, bajo condiciones anaeróbicas el mercurio metálico es convertido en metil y dimetilmercurio. El mercurio es bioacumulado en el tejido vivo. La mayoría de los organismos lo absorbe con facilidad. Los organismos marinos tienen una especial tolerancia hacia este elemento por lo que pueden acumularlo inclusive a una concentración 300 veces mayor a la del agua en la que viven. El efecto del mercurio y sus derivados sobre el ser humano merecen una consideración especial, debido a que fueron precisamente estos efectos los que motivaron preocupación sobre los efectos de los metales pesados generados por fuentes antropogénicas que pasan al ambiente en grandes cantidades. El primer incidente grave ocurrió en la bahía de Minamata en Japón. En este caso, el mercurio inorgánico relativamente no tóxico fue liberado en las aguas residuales por una fábrica química que usaba catalizadores de sulfato de mercurio en la producción de acetaldehído. Las aguas residuales entraron en un río que desembocaba en la bahía de Minamata. En los sedimentos acuáticos, el mercurio inorgánico fue convertido en metil-mercurio. Este se acumuló en los moluscos y los peces, que fueron posteriormente ingeridos por los habitantes locales. En consecuencia, muchas personas murieron y varias quedaron paralizadas de por vida. El mercurio produce anomalías de la percepción, pérdida de control muscular, ceguera ya que es altamente soluble en los lípidos lo que hace que tenga gran afinidad por el tejido nervioso. También afecta a las articulaciones, el hígado, además provoca envenenamiento prenatal del feto, incluso en ausencia de síntomas de intoxicación en la madre.

El plomo es un metal que está ampliamente distribuido en la naturaleza y tiende a bioacumularse en los organismos vivos. El plomo posee una estructura iónica similar al calcio. El plomo logra sustituir al calcio en células nerviosas y en las mitocondrias alterando muchas rutas metabólicas generando por consiguiente una disfunción celular [29]. Es un metal altamente tóxico que a bajas concentraciones puede ser letal. El plomo genera daños en algunas especies de peces inclusive a una concentración de 8 µg/L

[27]. En el ser humano, produce daños histopatológicos, deformidades, neurotoxicidad, anemia hemolítica e inhibición de la síntesis de la hemoglobina.

El cromo puede estar presente en cuatro estados de oxidación:  $\text{Cr}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  y  $\text{Cr}^{6+}$ . El ion más abundante en la naturaleza es el cromo (III). El cromo es un metal que tiende a bioacumularse por lo que es particularmente peligroso ya que es mantenido a través de la cadena trófica [23]. A nivel celular, el cromo (VI) puede causar anomalías cromosómicas. En los seres humanos puede provocar cáncer de pulmón y generar perforaciones en el septo nasal. En forma de cromato puede generar irritación en los ojos, nariz y garganta.

### 1.2.3 CRITERIOS DE CALIDAD PARA AGUAS SUPERFICIALES

En la legislación mexicana, el acuerdo CE-CCA-001/89 establece los criterios ecológicos para la calidad del agua. Con base en este acuerdo la autoridad competente podrá calificar a los cuerpos de agua como aptos para ser utilizados como fuente de abastecimiento de agua potable, para riego agrícola, para uso pecuario, para la acuicultura o para la protección de la vida acuática. Para los efectos de este acuerdo se consideran las definiciones contenidas en la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente enlistadas a continuación:

*Calidad para la protección de la vida de agua dulce:* Grado de calidad del agua, requerido para mantener las interacciones e interrelaciones de los organismos vivos, de acuerdo al equilibrio natural de los ecosistemas de agua dulce continental.

*Calidad para la protección de la vida de agua marina:* Grado de calidad del agua, requerido para mantener las interacciones e interrelaciones de los organismos vivos, de acuerdo al equilibrio natural de los ecosistemas de agua marina.

*Calidad para uso en la acuicultura:* Grado de calidad del agua, requerido para las prácticas acuiculturales, que garantiza el óptimo crecimiento y desarrollo de las especies cultivadas, así como para proteger su calidad para el consumo humano.

*Calidad para riego agrícola:* Grado de calidad del agua, requerido para llevar a cabo prácticas de riego sin restricción de tipos de cultivo, tipos de suelo y métodos de riego.

*Calidad para uso como fuente de abastecimiento de agua potable:* Grado de calidad del agua, requerido para ser utilizada como abastecimiento de agua para consumo humano, debiendo ser sometido a tratamiento, cuando no se ajuste a las disposiciones sanitarias sobre agua potable.

*Calidad para uso pecuario:* Grado de calidad del agua, requerido para ser utilizada como abastecimiento de agua para consumo por los animales domésticos, que garantiza la protección de su salud y la calidad de los productos para consumo humano.

*Cuerpo de agua:* Los lagos; lagunas; acuíferos; ríos y sus afluentes directos o indirectos, permanentes o intermitentes; presas; embalses; cenotes; manantiales; litorales; estuarios; esteros; marismas y en general las zonas marinas mexicanas.

*Fuente de abastecimiento de agua potable:* Todo cuerpo de agua que es o puede ser utilizado para proveer agua para consumo humano.

Los criterios ecológicos de calidad del agua con respecto a metales traza son los que se presentan en la tabla 1.8.

Tabla 1.8. Criterios ecológicos para la calidad del agua.

PARÁMETRO	Fuente de abastecimiento de agua potable (mg/Kg)	Riego agrícola (mg/Kg)	Pecuario (mg/Kg)	Protección de la vida acuática	
				Agua dulce (mg/Kg)	Agua Salada (mg/Kg)
Aluminio	0.02	5.0	5.0	0.05	0.2
Antimonio	0.1	0.1	-	0.09	-
Arsenico (III)	0.05	0.1	0.2	0.2	0.04
Bario	1.0	-	-	0.01	0.05
Berilio	0.00007	(I)	0.1	0.001	-
Boro	1.0	0.7 (II)	5.0	-	0.009 (III)
Cadmio	0.01	0.01	0.02	(IV)	0.0009
Cobre	1.0	0.20	0.5	(IV)	0.003 (V)

(I) Para riego continuo de los suelos, el agua contendrá como máximo 0.1 mg/L de berilio, excepto para el caso de suelos alcalinos y de textura fina donde se pueden aplicar concentraciones de hasta 0.5 mg/L

(II) Para riego de cultivos sensibles al boro, el agua contendrá como máximo 0.75 mg/L de esta sustancia, excepto para otros cultivos donde se pueden aplicar concentraciones de hasta 3 mg/L.

(III) La concentración promedio de 4 días de esta sustancia, no debe exceder este nivel, más de una vez cada 3 años.

(IV) La concentración promedio de contaminante de 4 días en mg/L no debe exceder más de una vez cada 3 años el valor numérico de la siguiente ecuación:

$$(0.7852 [\ln (\text{dureza})] - 3.490)$$

La dureza debe ser medida en mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

(V) La concentración promedio de 4 muestreos de esta sustancia durante una hora, no debe exceder este nivel, más de una vez cada 3 años.

El acuerdo CE-CCA-001/89 establece que para la interpretación de la tabla anterior se debe tomar en cuenta que:

- a) Los niveles están referidos a cuerpos de agua;
- b) La ausencia de datos sobre parámetros y sustancias para ciertos usos, obedece a que el nivel correspondiente no ha sido determinado.

Las normas mexicanas no contemplan en sus criterios de calidad de aguas superficiales varios metales traza que son controlados por las normas oficiales mexicanas en cuestión de descarga de aguas residuales en aguas y bienes nacionales. Algunos metales omitidos por los criterios de calidad son de gran importancia a nivel ambiental y deben ser controlados y monitoreados.

Los criterios de calidad emitidos por la Agencia de Protección al Ambiente (EPA) de los Estados Unidos de América son más amplios y abarcan todos los elementos traza de interés ambiental.

En el presente trabajo, se determinará el grado de contaminación de los cuerpos de agua estudiados con la aplicación del método en muestras reales, basados en los criterios de calidad de aguas superficiales establecidos por el acuerdo CE-CCA-001/89 y en el caso de que no esté contemplado el parámetro será en base a los criterios de la EPA. Para la interpretación adecuada de los criterios de calidad de la EPA, se deben tomar las siguientes consideraciones:

*Criterio para la concentración máxima (CMC):* Es una estimación de la concentración de un contaminante en aguas superficiales con vida acuática que puede estar presente de forma breve sin generar efectos adversos en la biota.

*Criterio para la concentración continua (CCC):* Es una estimación de la concentración de un contaminante en aguas superficiales con vida acuática que puede estar presente indefinidamente sin generar efectos adversos en la biota.

Tabla 10. Criterios de calidad del agua recomendados por la EPA para metales traza [40].

METAL	Agua dulce		Agua salada	
	CMC <sup>B</sup> (µg/L)	CCC <sup>B</sup> (µg/L)	CMC <sup>B</sup> (µg/L)	CCC <sup>B</sup> (µg/L)
Arsénico <sup>A</sup>	340	150	69	36
Cadmio	2.0 <sup>C</sup>	0.25 <sup>C</sup>	40	8.8
Cromo (VI)	16	11	1,100	50
Cobre <sup>D</sup>	13 <sup>C</sup>	9.0 <sup>C</sup>	4.8	3.1
Plomo	65 <sup>C</sup>	2.5 <sup>C</sup>	210	8.1
Mercurio <sup>E</sup>	1.4	0.77	1.8	0.94
Níquel	470 <sup>C</sup>	52 <sup>C</sup>	74	8.2
Zinc	120 <sup>C</sup>	120 <sup>C</sup>	90	81

<sup>A</sup> Este valor recomendado fue derivado de la información del Arsénico (III), pero es aplicable al arsénico total ya que todas las especies de arsénico tienen igual toxicidad.

<sup>B</sup> Los valores para agua dulce y salada son expresados en términos de la concentración de los metales en especies solubles en la columna de agua.

<sup>C</sup> Los valores para agua dulce son expresados en función de una dureza de 100 mg/L de CaCO<sub>3</sub>.

<sup>D</sup> Cuando la concentración del carbono orgánico disuelto es elevada, el cobre es sustancialmente menos tóxico.

<sup>E</sup> Los valores para el mercurio son derivados de la información de mercurio (II), pero es aplicable al mercurio total.

### 1.3 TÉCNICA DE EMISIÓN DE RAYOS X INDUCIDA POR PARTÍCULAS

La emisión de rayos X inducida por partículas (PIXE) es un método analítico basado en técnicas de origen nuclear. Sus principales características son su capacidad para realizar análisis multielemental de alta sensibilidad y la posibilidad de analizar numerosas muestras en poco tiempo [30].

Aunque, en la actualidad se utilizan generalmente haces de protones, PIXE es un método analítico que tiene sus orígenes en los primeros estudios sobre la emisión de rayos X producida por haces de electrones.

En 1914, Moseley fue el primero en realizar estudios sobre la energía de las líneas características de los rayos X para cada elemento de la tabla periódica.<sup>4</sup> La principal contribución del experimento de Moseley fue el hecho de que descubrió que cada elemento posee un espectro de rayos X característico. No pasaron muchos años cuando se demostró que la espectroscopia de rayos X ofrecía la posibilidad de realizar análisis de muestras complejas. En 1922, Hadding en la Universidad de Lund realizó el análisis de varios minerales detectando de 10 a 12 elementos en las muestras. Al comparar los resultados con los obtenidos en estudios realizados usando las técnicas convencionales de la época encontró similitudes a nivel cualitativo, no siendo así a nivel cuantitativo. Actualmente, PIXE es un método que utiliza partículas más pesadas que electrones para generar la emisión de rayos X. Chadwick, en 1914, fue el primero en demostrar que esto era posible usando partículas  $\alpha$  de una fuente radioactiva, sin embargo en esos entonces no fue posible estudiar a detalle el proceso de emisión o usarlo para fines analíticos dada la baja intensidad de la emisión de rayos X inducida. Sin embargo, este inconveniente pronto fue superado cuando se empezó a disponer de los aceleradores de partículas y gracias también al rápido crecimiento de las investigaciones en física nuclear durante los años cincuenta. Este auge se debió al gran interés que varios investigadores tuvieron en estudiar la emisión de rayos X debido a que se consideraba parte fundamental de la física

---

<sup>4</sup> El estudio de Moseley consistió en obtener los espectros de rayos X de varios elementos en estado puro usando una sonda de rayos X desmontable, un espectrómetro de cristales planos y un registrador fotográfico.

nuclear, y además a que el proceso de emisión de rayos X era de gran interés como un fenómeno básico en la física atómica. Al lograrse describir en forma completa el fenómeno de la emisión de rayos X, se descubrió que esta dependía de la energía de la partícula inducida y del número atómico del átomo bombardeado. A raíz de esto, se empezaron a realizar estudios cuyo fin era aprovechar partículas pesadas y con carga para fines analíticos. El interés en realizar estos experimentos fue debido a que el ruido de fondo producido por la radiación electromagnética emitida por las partículas al frenarse o *Bremsstrahlung*, es menor al utilizar haces de protones que de electrones. La sensibilidad de un método basado en la emisión de rayos X está principalmente determinada por el ruido de fondo (background) del espectro generado durante el análisis. En PIXE, éste es determinante en el límite de detección para cualquier elemento. El hecho de que se genere menor *Bremsstrahlung* usando protones fue el que dio la pauta para usar solamente haces de protones para este método ya que el principal contribuyente para el fondo continuo de rayos X es precisamente este tipo de radiación. Durante los años sesenta, se realizaron grandes avances en la aplicación de la emisión de rayos X inducida por protones en análisis elementales. En Livermore, Khan y sus colaboradores usaron protones de baja energía (100 keV) para medir el grosor de películas delgadas. Los rayos X inducidos por el haz de protones fueron detectados por un contador proporcional. Sin embargo, la resolución de este detector no fue suficiente para poder distinguir elementos con energías similares en sus rayos X característicos, por lo que hasta ese momento no era posible realizar análisis multielementales reales.

Durante los años sesenta, se lograron grandes avances en el desarrollo de detectores nucleares. Se desarrollaron detectores de barrera de superficie en estado sólido para partículas cargadas. Los detectores de Ge(Li) generaron toda una nueva forma de espectroscopia de rayos gamma. En el caso de la espectroscopia de rayos X, fueron los detectores de Si(Li) los que brindaron la resolución necesaria para distinguir a todos los elementos solamente en base a su emisión característica de rayos X. En 1970, Johansson y un grupo de investigadores demostraron que utilizando protones de 2 meV para inducir la emisión de rayos X y con un detector de rayos X de Si(Li), se lograba un método poderoso para análisis multielemental de elementos traza. Este nuevo método que pronto sería conocido bajo el acrónimo de PIXE, fue probado y aplicado en muchos laboratorios de física nuclear alrededor del mundo, volviéndose así uno de los métodos más empleados y confiables en el análisis de elementos traza.

### 1.3.1 PRINCIPIOS BÁSICOS

Un átomo está constituido principalmente por protones, neutrones y electrones. Los protones y neutrones se encuentran constituyendo el núcleo atómico y los electrones se encuentran organizados en orbitales o capas de diferente energía alrededor del núcleo atómico. Las capas se denominan K, L, M y así sucesivamente al ir aumentando su nivel de energía (Figura 1.7).

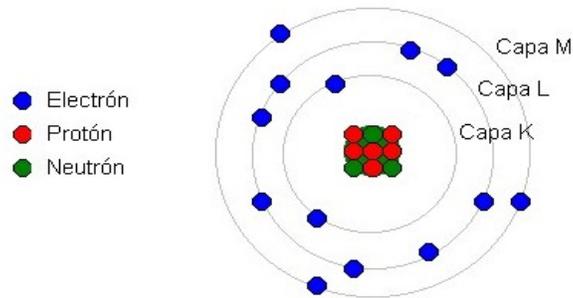


Figura 1.7. Modelo atómico

En PIXE, los átomos de las muestras son bombardeados con un haz de protones de alta energía, generalmente de 2-3 MeV, el cual interactúa preferiblemente con las capas internas K y L haciendo que los electrones de estas capas adquieran energía suficiente para abandonar el átomo, resultando así una configuración atómica electrónica inestable. El átomo excitado regresa a su estado basal haciendo que los electrones de capas superiores o de mayor energía ocupen las vacantes generadas, al hacer esto los electrones emiten el exceso de energía que poseen en forma de rayos X característicos (Figura 1.8).

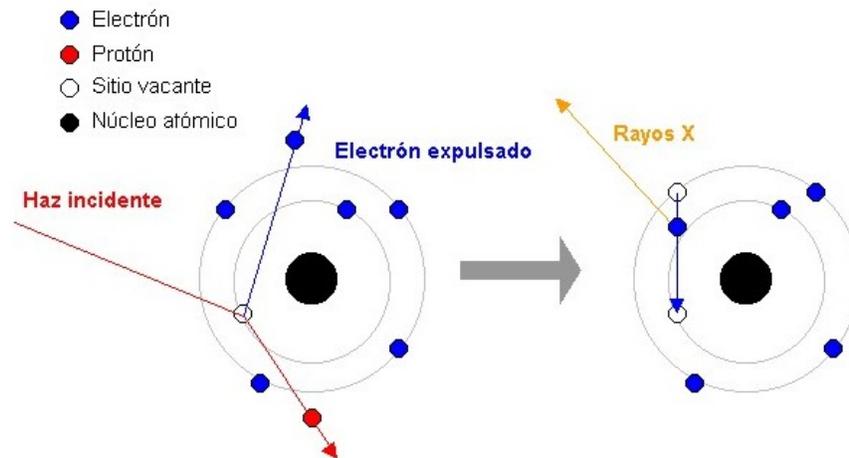


Figura 1.8. Esquematización de la generación de rayos X en PIXE

Los espectros de emisión de rayos X característicos consisten de un conjunto de líneas espectrales con frecuencias discretas y características para cada elemento. Por lo que, al analizar los espectros de muestras generados por PIXE se puede identificar su composición elemental. Además, midiendo las intensidades de estos rayos X característicos, uno puede determinar las concentraciones de los elementos en las muestras.

Los rayos X emitidos por cada elemento son determinados por los niveles de energía de los electrones en el átomo. Se podría pensar que al ser excitado un átomo y expulsado un electrón de las capas más internas cualquier electrón de las capas superiores podría

ocupar su lugar, pero no es así y solo algunas transiciones son permitidas por la mecánica cuántica (Figura 1.9). Este hecho es el que hace que sea posible identificar a un elemento solo por su emisión característica de rayos X.

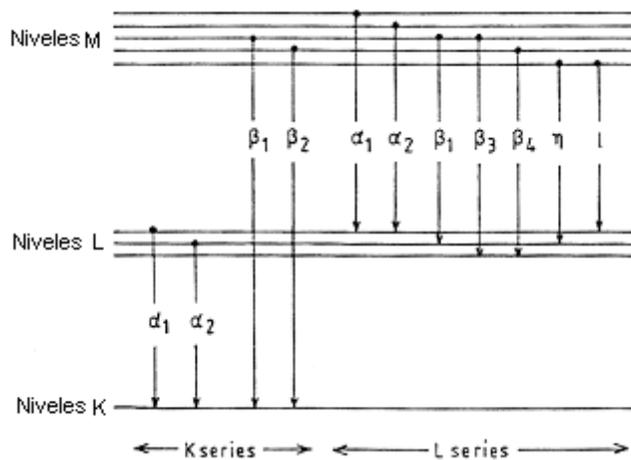


Figura 1.9. Niveles de energía y transiciones permitidas para elementos pesados.

Las transiciones de electrones de capas superiores que ocupan vacantes en la capa K son denominadas rayos X K. Si el electrón que llena la vacante viene de la capa L, la transición es denominada  $K\alpha$ , y si viene de la capa M se denomina  $K\beta$ . Tanto la  $K\alpha$  y la  $K\beta$  son dobletes. La transición de electrones hacia las vacantes de la capa L es denominada rayos X L. Los rayos X L generan muchos picos en los espectros, especialmente de elementos pesados. El espectro total de rayos X de algunos elementos puede llegar a ser bastante complicado. Sin embargo, algunas transiciones generan señales que tienen aproximadamente la misma energía y esto se ve reflejado en el espectro al solo presentarse un singulete y además algunas transiciones son de baja energía y no pueden ser distinguidas. En PIXE, los espectros de metales ligeros y semipesados dan solo dos picos resueltos  $K\alpha$  y  $K\beta$ . En cambio, los elementos pesados generan cuatro picos resueltos y cuatro débiles correspondientes a la emisión de rayos X L. La eficiencia de los detectores usados en PIXE es excelente en el intervalo de 5-25 KeV pero disminuye en gran medida a mayores o menores energías. La eficiencia del detector determina qué serie de rayos X será usada en el análisis.

Al observar una gráfica de energía característica de rayos X contra número atómico, se deduce que una detección eficiente de los rayos X K se puede obtener solo de elementos cuyo número atómico se encuentre en el intervalo de 20 a 50, y una detección eficiente de los rayos X L solo de elementos cuyo número atómico sea mayor a 50 (Figura 1.10). Por lo tanto, los elementos ligeros y semipesados son analizados por su serie K y los elementos pesados por su serie L.

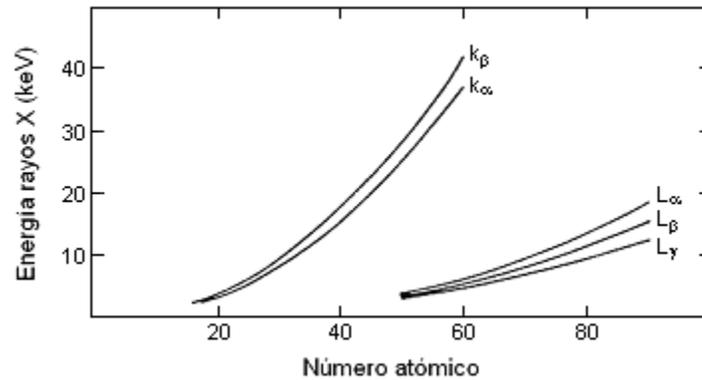


Figura 1.10. Energía de las transiciones K y L en función del número atómico.

Aunque con el método de PIXE se logra casi por completo solo generar la emisión de rayos X, se presentan varios fenómenos que son indeseables. El primero es el hecho de que el haz de protones podría interactuar con los núcleos de los átomos provocando reacciones nucleares generando radiación gamma la cual contribuye a aumentar el fondo del espectro. Estas reacciones nucleares pueden también generar partículas subatómicas que pueden dañar al detector.

El segundo fenómeno se debe al hecho de que es posible que en vez de que se emita el exceso de energía que liberan los electrones al pasar de un nivel de mayor a menor energía en forma de rayos X, esta energía sea aceptada por uno de los electrones de las capas externas y el cual al lograr mas energía que la energía de enlace abandone el orbital atómico.<sup>5</sup>

### 1.3.2 DESCRIPCIÓN DEL SISTEMA

El sistema que se utilizó en este trabajo para realizar el análisis por PIXE consta de un acelerador de partículas, de una cámara de vacío para muestras, de un detector de energía dispersiva, de un amplificador y de un equipo adquiredor y analizador de datos (Figura 1.11).

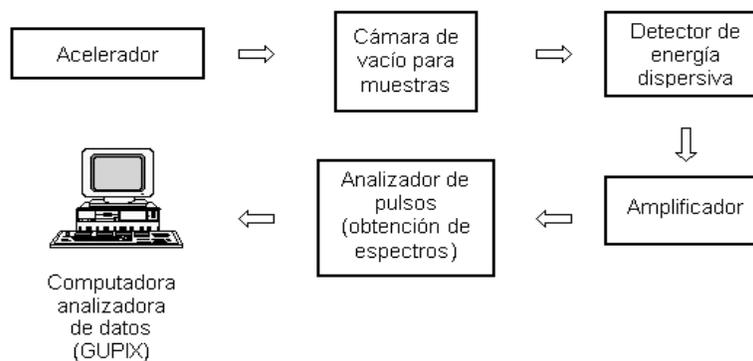


Figura 1.11. Diagrama esquemático para el equipo de PIXE.

<sup>5</sup> Este fenómeno es conocido como emisión de electrones Auger, proceso que es competitivo a la emisión de rayos X.

Los aceleradores usados para PIXE son generalmente pequeños, capaces de generar únicamente haces con partículas de unos pocos megaelectrovolts. En nuestro caso se utilizó el Peletrón (NEC 9SDH-2) del Instituto de Física de la UNAM (Figura 1.12).

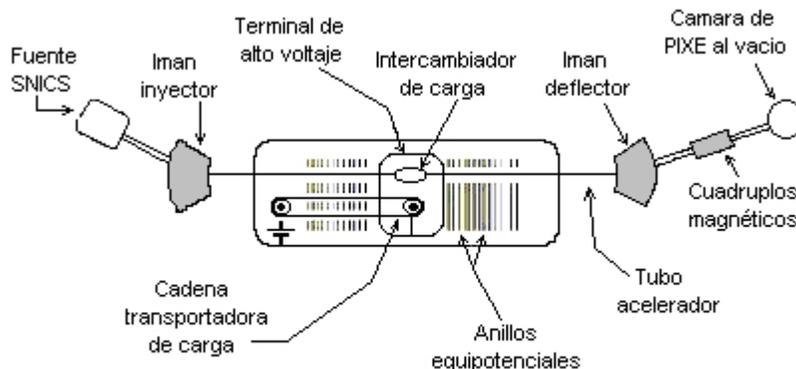


Figura 1.12. Representación esquemática del Acelerador Peletrón.

El Peletrón tiene una fuente de iones negativos externa al tanque del acelerador (Sputter Negative Ion Cesium Source SNICS). En esta fuente se coloca un cátodo sólido de TiH. La extracción de las moléculas superficiales se hace por medio de vapor de cesio. Las partículas arrancadas por el cesio toman los electrones de éste y mediante un voltaje de extracción son dirigidas como iones negativos hacia el acelerador.

El acelerador Peletrón posee una terminal de alta tensión positiva en el centro del tanque, que atrae a los iones negativos proporcionándoles una energía inicial. En el centro del tanque existe un convertidor de iones negativos a positivos que en el caso del peletrón es un nitrógeno a baja presión. Los iones ya convertidos a positivos son empujados por la misma terminal, por lo cual se suma más energía al haz de iones.

Desde el punto de inyección hasta la terminal de alta tensión el haz de partículas viaja por un "tubo acelerador" que contiene todos los elementos geométricos para dirigir el haz hacia la terminal. Los iones ahora positivos, que salen del acelerador son una mezcla de iones de distintos elementos, estados de carga y velocidades. Por lo que es necesario un segundo imán (el imán deflector) para seleccionar los protones que son las partículas que se van a inyectar a la línea de investigación donde se encuentran las muestras a analizar.

Todo este sistema se encuentra al vacío para que el haz sea lo más monoenergético posible, y evitar que el haz tenga colisiones con las moléculas del gas que se halla en su camino, las cuales le darán una distribución de energía irregular. El vacío se logra con bombas mecánicas y turbomoleculares colocadas en diferentes puntos del sistema. El vacío es del orden de  $10^{-8}$  Torr.

La muestra es colocada en una cámara de vacío para su análisis. La cámara de vacío posee una copa de Faraday como un supresor secundario de electrones. La muestra se coloca dentro de la cámara de vacío a  $45^\circ$  del haz incidente (Figura 1.13).

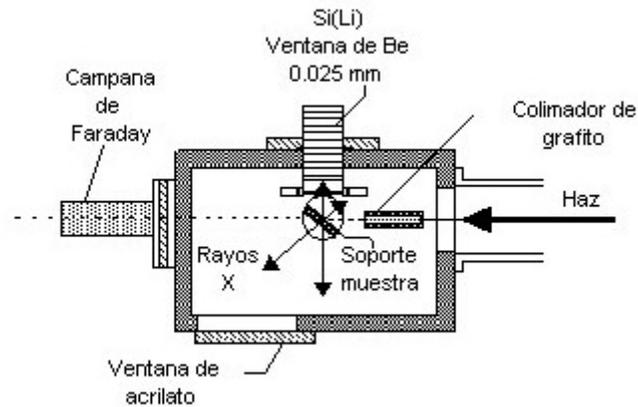


Figura 1.13. Cámara de PIXE al vacío.

El desarrollo de las técnicas nucleares ha estado ligado desde su origen con el de los métodos para la detección de la radiación. Esto se debe a que estas técnicas se basan en la incidencia de un haz de iones sobre un blanco, de manera que se obtenga cierto tipo de radiación emitida por dicho blanco, que proporcionará información sobre él. Los detectores de Si(Li) y de Ge son los más utilizados en PIXE. En la Figura 1.14 se muestra una representación esquemática del detector de Si(Li).

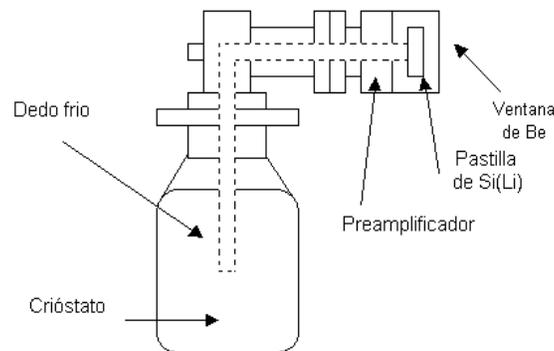


Figura 1.14. Representación esquemática del detector de Si(Li)

Los detectores de Si(Li) están constituidos por cristales de silicio contaminados con impurezas de Li [31]. Estos detectores deben permanecer a temperatura de nitrógeno líquido para un mejor funcionamiento. La necesidad de mantener fríos estos detectores hace obligatorio tenerlos también en vacío, por lo cual deben estar encapsulados. Por esta razón, lo normal es tenerlos expuestos a la fuente de radiación a través de una ventana, típicamente de berilio. Los detectores de Si(Li) son colocados a  $135^\circ$  relativos al haz incidente.

El peletrón cuenta con un programa de cómputo que adquiere los datos en forma de espectros de número de cuentas por canal contra la energía en KeV de los rayos X

emitidos por los átomos de las muestras. Un típico espectro de PIXE es mostrado en la figura 1.15.

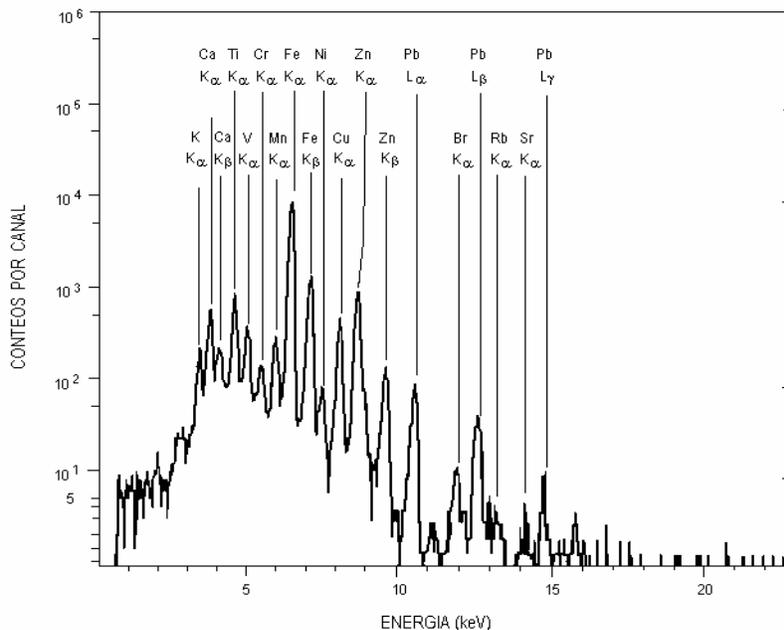


Figura 1.15. Espectro típico de PIXE para una muestra de agua.

En este paso, el programa de adquisición permite calibrar las energías de los rayos X emitidos con una muestra patrón. La figura 1.16 muestra un ejemplo en el que el Pd se usó como patrón interno. La calibración con los picos del Pd permite identificar las energías de las emisiones de los demás elementos de la muestra en el espectro.

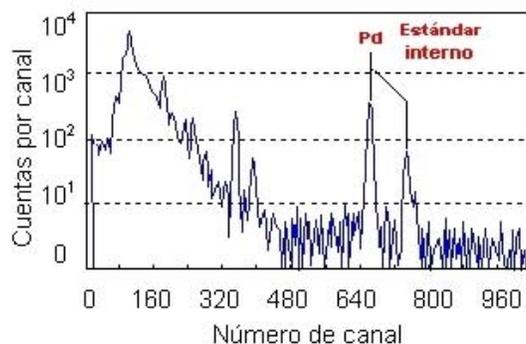


Figura 1.16. Calibración de la energía de las transiciones con respecto al estándar interno.

Dada la complejidad para el cálculo de concentraciones a partir de un espectro de PIXE, se utiliza un programa llamado “The Guelph PIXE software package” (GUPIX) para dicho fin [32]. GUPIX es un programa para computadoras desarrollado en la Universidad de Guelph, Canadá, que se basa en el control de ciertos factores experimentales y teóricos para calcular las concentraciones individuales de los elementos de una muestra a partir de su espectro de PIXE.

Los espectros de PIXE presentan un gran número de picos aproximadamente de forma gaussiana y situados sobre un fondo continuo. El primer paso que realiza GUPIX es eliminar el fondo del espectro a través de operaciones matemáticas. Si se ve el eje de energías del espectro como un eje temporal, se observa que el espectro contiene tres bandas de frecuencias:

- (a) El continuo, que tiene baja frecuencia,
- (b) Los picos, que tienen frecuencia intermedia
- (c) Las fluctuaciones canal a canal de altas frecuencias.

Bajo esta perspectiva, una operación matemática sobre los datos experimentales, capaz de eliminar bandas de frecuencia (filtrado de datos) sería muy útil para eliminar el fondo. En nuestro caso, se usa un filtro sombrero de copa de área cero que reduce el tiempo de cálculo por ser él más simple (Figura 1.17).

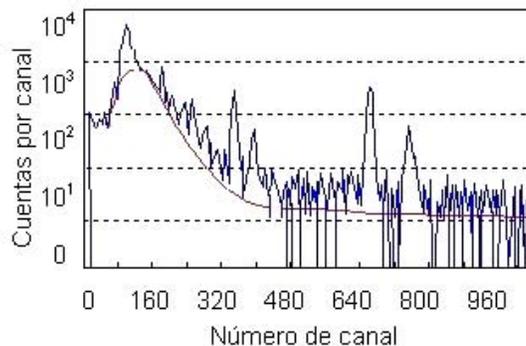


Figura 1.17. Modelado del fondo del espectro

Para lograr cuantificar concentraciones elementales a partir de este espectro, es necesario determinar primeramente el área de un pico por cada elemento presente en el espectro, generalmente de su línea principal, ya sea K o L. Luego hay que convertir esa área a concentraciones elementales.

La primera etapa se realiza generalmente ajustando al espectro por mínimos cuadrados un modelo. Este modelo tiene una parte para los picos y otra para el fondo. Es necesario en esta etapa conocer la respuesta del detector (forma de los picos), la forma del fondo y las calibraciones en energía y resolución del espectro. Se requiere además de una base de datos con las intensidades relativas de los rayos X de cada elemento, así como de la información física pertinente para modificarlas teniendo presentes los efectos de matriz y del absorbente (Figura 1.18).

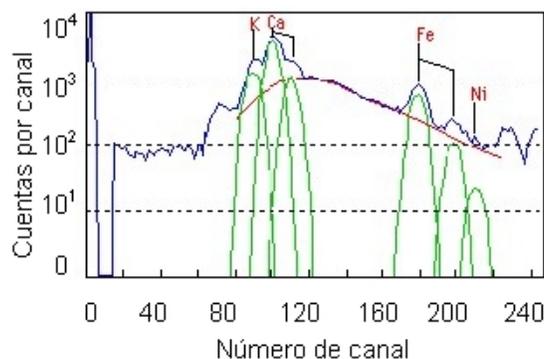


Figura 1.18. Obtención del área bajo la curva de los picos en un espectro de PIXE

En la segunda etapa se hace uso de la expresión matemática de PIXE para obtener las concentraciones elementales a partir de las áreas de los picos. En nuestro caso sólo consideramos los errores que incluye el programa, debido a que, como ya se ha mencionado anteriormente, se utiliza un estándar interno, calculando las concentraciones de los elementos presentes en la muestra de la siguiente manera:

$$C_{RZ} = \left[ \begin{array}{c} C_{RE} \\ C_{GE} \end{array} \right] [C_{GZ}] \quad \dots\dots\dots (1.1)$$

Donde:

- $C_{RZ}$  = la concentración real del elemento Z en la muestra;
- $C_{RE}$  = la concentración real del estándar que adicionamos en la muestra;
- $C_{GE}$  = la concentración del estándar obtenida por GUPIX;
- $C_{GZ}$  = la concentración del elemento Z obtenida por GUPIX.

Con este procedimiento de cálculo, eliminamos los posibles errores instrumentales que se puedan generar.

#### 1.4 PRECONCENTRACIÓN POR COPRECIPITACIÓN

La mayoría de los estudios ambientales se encaminan a determinar contaminantes a nivel de traza. Este hecho hace que sea casi siempre necesaria una preconcentración de la muestra ya que muchos equipos no poseen la sensibilidad necesaria para hacer determinaciones directas.

Como se mencionó en la introducción, en este trabajo fue utilizado el método de carbamatos como medio de preconcentración. El método de carbamatos se basa en el fenómeno de coprecipitación. La coprecipitación es un proceso que se adecua a las necesidades que requiere el análisis por PIXE.

Con la técnica de PIXE solamente se pueden analizar muestras sólidas por lo que al trabajar con muestras líquidas se necesita separar todos los metales del medio acuoso en una fase sólida que sea viable para ser bombardeada por un haz de protones.

Los metales de interés ambiental se encuentran a nivel de traza, este hecho hace que al intentar precipitar de forma simultánea a todos los metales usando un solo agente quelante se obtenga como resultado porcentajes de recobro insuficientes para la mayoría de los metales, o en el mejor de los casos, obtener solamente un metal de forma cuantitativa. En cambio con los métodos de preconcentración por coprecipitación tenemos la posibilidad de obtener altos porcentajes de recobro al separar de forma simultánea a todos los metales.

La coprecipitación es un fenómeno indeseable en los análisis químicos. En el método de carbamatos, al contrario se saca ventaja de este fenómeno ya que lo importante es separar en una fase sólida todos los metales presentes en la fase acuosa. La coprecipitación puede ocurrir siguiendo uno de los siguientes mecanismos: adsorción superficial, oclusión, post-precipitación o por acarreo mecánico.

La adsorción superficial es un fenómeno que se da cuando iones contaminantes son adsorbidos de la fase acuosa dentro de las partículas precipitadas. Esta adsorción conlleva una capa primaria de iones fuertemente adsorbidos y una capa difusa de contraiones. Los iones que forman estas capas son arrastrados por el precipitado hacia la fase sólida. Un ejemplo se ilustra en la figura 1.19 donde el nitrato de plata es coprecipitado junto con el cloruro de plata.

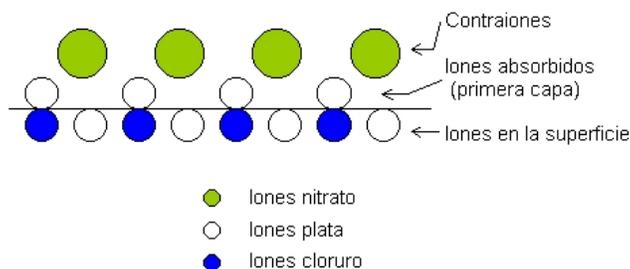


Figura 1.19. Esquema de la adsorción de  $\text{NO}_3^-$  en una superficie de  $\text{AgCl}$ .

La coprecipitación por adsorción superficial es especialmente significativa cuando las partículas son de dimensiones coloidales debido a que el área superficial es enorme.

El acarreo mecánico es la inclusión de gotas de la fase acuosa dentro de la red cristalina del precipitado. Durante el crecimiento y la coalescencia del cristal se forman pequeños huecos, en algunos casos estos huecos se llenan con porciones pequeñas de la fase acuosa y permanecen así en el momento de la separación de fases. Del precipitado formado, del 0.1 al 0.2 % esta constituido por la fase líquida de la cual fue separado.

Otro tipo de mecanismo que se asocia fuertemente a la adsorción superficial es la post-precipitación. Este mecanismo se describe mejor por medio de un ejemplo. Analicemos la separación del ion calcio del ion magnesio por precipitación con oxalato. El oxalato de calcio es un compuesto insoluble que puede ser extraído cuantitativamente de un medio

acuoso. Pero, debido a que tiende a precipitarse lentamente, se deja en contacto con la fase acuosa por más tiempo de lo común antes de ser filtrado. El oxalato de magnesio es demasiado soluble para precipitarlo bajo condiciones ordinarias. Sin embargo, si el oxalato de calcio se precipita de una disolución que contiene iones magnesio y si se deja que el precipitado permanezca en la disolución por mucho tiempo, el oxalato de magnesio coprecipitará.

Aparentemente, el ion oxalato, presente en exceso en la disolución, abarca la capa primaria de iones adsorbidos. Esto efectivamente produce una concentración relativamente alta de iones oxalato localizada en la superficie del oxalato de calcio, inclusive al punto de generar un estado local de sobresaturación con respecto al oxalato de magnesio induciendo su precipitación.

En el proceso de oclusión, algunos iones dentro del cristal son remplazados en las capas cristalinas por otro ion de similar tamaño y estructura. A través de este mecanismo las impurezas son incorporadas permanentemente dentro de las capas cristalinas del precipitado.

La coprecipitación, independientemente del mecanismo por el cual se lleve a cabo, se puede definir como la precipitación simultánea de cristales formados por complejos mixtos de los metales a preconcentrar y del agente coprecipitante o colector con los agentes precipitantes o quelantes [33].

Cuando los iones metálicos que forman un complejo insoluble están presentes solo a nivel de traza, es conveniente para tener una buena preconcentración a través de coprecipitación añadir otro metal a una concentración mayor que también forme un complejo insoluble con el mismo o los mismos agentes quelantes. Este metal así funge como colector tomando ventaja del fenómeno de coprecipitación.

El hecho de que se utiliza un agente coprecipitante en esta técnica de preconcentración nos ofrece otra ventaja. La técnica de PIXE nos permite realizar determinaciones absolutas de las concentraciones de los metales analizados, sin embargo, es a menudo conveniente y deseable calibrar el equipo contra estándares o materiales de referencia. Al agregar el agente coprecipitante se conoce su concentración y así este puede fungir como un estándar interno contra el cual se puede calibrar el equipo de PIXE.

### 1.4.1 AGENTES PRECIPITANTES

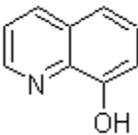
La precipitación ideal para cualquier ion metálico en particular debe tener ciertas características. El ion metálico debe ser capaz de formar un complejo insoluble en agua, el cual pueda ser recuperado de forma sencilla y con altos porcentajes de recobro.

En la práctica, un agente quelante ordinariamente puede reaccionar con una amplia variedad de iones metálicos. En el caso de la coprecipitación, este hecho es de gran utilidad. Sin embargo, es necesario encontrar las condiciones experimentales necesarias para llevar a cabo una coprecipitación cuantitativa.

Los siguientes principios enumeran las propiedades que debe cumplir un agente quelante o agentes quelantes que sean utilizados en una preconcentración por coprecipitación [34]:

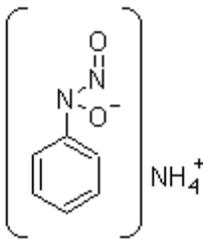
- a) Los complejos formados no deben contener carga eléctrica. Cuando no se logra realizar una coprecipitación de algún ion metálico de un conjunto de ellos, es posible realizar una oxidación o reducción de dicho ion metálico para hacerlo viable para la coprecipitación con el agente quelante utilizado.
- b) Los complejos no deben poseer grupos polares capaces de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua, este hecho afectaría enormemente el mecanismo de coprecipitación. Los únicos grupos que podrían poseer los complejos formados que no hayan formado parte en el enlace de coordinación, son esos con pares solitarios de electrones en un nitrógeno u oxígeno.
- c) Los complejos formados deben tener una alta constante de estabilidad. Esto casi invariablemente involucra el uso de quelantes que formen quelatos anillados. Además, el complejo formado debe ser estable al aire.

Los métodos de coprecipitación han sido utilizados desde hace mucho tiempo y ya son conocidas las propiedades fisicoquímicas de una gran variedad de precipitantes [33]. Actualmente, los agentes quelantes más utilizados por su versatilidad son: la 8-hidroxiquinolina (oxina), la sal de amonio de N-nitroso-phenilhidroxilamina (cupferron), la sal de amonio de pirrolidinditiocarbamato (APDC), entre otros [35].

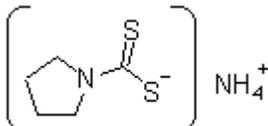
OXINA	
	
Peso molecular:	145.15
Aspecto:	Compuesto blanco cristalino
Solubilidad:	Insoluble en agua y dietil éter Soluble en etanol y acetona

La oxina es casi el agente quelante universal, reacciona con una gran variedad de iones metálicos para dar precipitados insolubles en agua. Es utilizado para la determinación de aluminio, antimonio, berilio, bismuto, cadmio, cerio, cobalto, cromo, cobre, galio, germanio, lantano, litio, magnesio, manganeso, molibdeno, níquel, plomo, rutenio, torio, titanio, uranio, vanadio, tungsteno, zinc y zirconio [35].

El pH óptimo para la formación de complejos es dependiente de la estabilidad de los complejos oxinatos. Generalmente, los metales divalentes son precipitados cuantitativamente en medios neutros o ligeramente alcalinos, mientras que los complejos tri y tetravalentes son más estables y se precipitan cuantitativamente a pH 4.5 [34]. Los iones cobre (II), hierro (III) y el vanadio (V) son precipitados de forma cuantitativa inclusive hasta pH 2.7 [35].

CUPFERRÓN	
	
Peso molecular:	169.16
Aspecto:	Compuesto blanco cristalino
Solubilidad:	Soluble en agua y etanol

El cupferrón forma complejos insolubles en medio ácido con el cobre (II), aluminio (III), bismuto (III), hierro (III), mercurio (II), torio (IV), estaño (IV), titanio (III) y vanadio (IV) [34].

APDC	
	
Peso molecular:	164.3
Aspecto:	Polvo blanco amarillento
Solubilidad:	Soluble en agua

El APDC forma complejos insolubles con el cobalto (II), hierro (III) y níquel (II) [34, 35].

Para realizar el método de coprecipitación se utilizaron el APDC, oxina y cupferrón; método conocido como “método de carbamatos”. En la tabla 1.9 se muestran los iones metálicos de interés ambiental que se esperan preconcentrar usando estos agentes precipitantes.

Tabla 1.9. Pares ion metálico/agente quelante utilizados en el método de carbamatos [33].

ELEMENTO	ION METÁLICO	AGENTE QUELANTE
Cadmio	Cd <sup>2+</sup>	Oxina
Hierro	Fe <sup>3+</sup>	APDC, oxina
Cobre	Cu <sup>2+</sup>	Cupferrón
Mercurio	Hg <sup>2+</sup>	Cupferrón
Níquel	Ni <sup>2+</sup>	Oxina, APDC
Plomo	Pb <sup>2+</sup>	Oxina
Zinc	Zn <sup>2+</sup>	Oxina

### 1.4.2 FACTORES QUE GOBIERNAN LA SOLUBILIDAD DE UN COMPLEJO

El éxito para lograr una recuperación con altos porcentajes de recobro utilizando la coprecipitación como método de separación es dependiente y determinada por los equilibrios de solubilidad de los complejos formados por los iones metálicos y los agentes precipitantes.

De forma general, el equilibrio de solubilidad se puede representar como:



Sin embargo, las especies  $A^n$  y  $B^m$  forman una molécula no disociada soluble estableciendo el siguiente equilibrio:



Esta molécula no disociada soluble en el medio acuoso establecerá inevitablemente un equilibrio con su análoga insoluble:



La expresión para representar la constante del equilibrio anterior es:

$$\frac{[A_m B_n(aq)]}{[A_m B_n(s)]} = K_{eq} \dots\dots\dots (1.5)$$

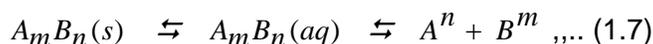
Donde los símbolos entre corchetes denotan la actividad termodinámica de la forma insoluble y la actividad termodinámica de la forma en disolución de la especie no disociada. Es sabido que la actividad de un sólido puro, que es el supuesto formado en el proceso de precipitación, es igual a 1. Por lo anterior, la ecuación (1.5) puede ser simplificada como:

$$[A_m B_n(aq)] = S^0 \dots\dots\dots (1.6)$$

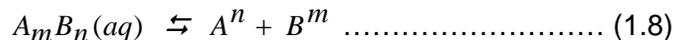
Donde la  $S^0$  es la solubilidad intrínseca del compuesto. Esta ecuación establece que la actividad de la forma soluble del compuesto precipitado es igual a su solubilidad intrínseca. La solubilidad intrínseca es una constante y se mantiene así hasta que se establezca un equilibrio colateral.

Determinar la  $S^0$  experimentalmente es muy complicado dado que la cantidad de  $A_m B_n(aq)$  es siempre menor comparada con otras posibles especies en disolución. Por lo anterior, se han considerado otras maneras de estudiar la solubilidad de un compuesto.

La solubilidad de un compuesto tomando en consideración los equilibrios (1.2), (1.3) y (1.4) puede ser representado de forma general de la siguiente manera:



Considerando el segundo paso de las reacciones de solubilidad como la disociación de la molécula soluble dentro de los iones respectivos se obtiene:



En (1.8) se puede observar que al irse consumiendo la especie molecular soluble en la reacción de disociación, más moléculas que ya estaban en estado sólido serán disueltas. Si nosotros escribimos la expresión para la constante de equilibrio termodinámica para la disociación de  $A_m B_n(aq)$ , el resultado será:

$$\frac{(A)^m (B)^n}{[A_m B_n(aq)]} = \frac{1}{K_1} \dots\dots\dots (1.9)$$

Donde la  $K_1$  es la constante de formación del sistema. Ya que la expresión (1.9) contiene, como uno de sus términos, la actividad de  $A_m B_n(aq)$ , el valor de la constante de equilibrio todavía es incierta al no conocer el valor de la solubilidad intrínseca  $S^0$ .

Ahora si se añaden los equilibrios (1.4) y (1.6), el resultado es:



Cuando se suman estas dos reacciones para dar (1.10), sus constantes de equilibrio se multiplican para darnos la constante de equilibrio de la reacción de disociación del sólido en especies iónicas:

$$[A_m B_n(aq)] \left( \frac{(A)^m (B)^n}{[A_m B_n(aq)]} \right) = \left( \frac{1}{K_1} \right) (S^0) \dots\dots (1.11)$$

Al simplificar (1.11) se obtiene que:

$$(A)^m (B)^n = \frac{S^0}{K_1} \dots\dots\dots (1.12)$$

A pesar de que los valores de  $K_1$  y  $S^0$  no se conocen con exactitud, el cociente de esas dos cantidades puede ser obtenido con precisión ya que es posible medir experimentalmente el producto de las actividades de los iones individuales. Este producto se conoce como el producto de actividad termodinámico:

$$(A)^m (B)^n = K_{ap} \dots\dots\dots (1.13)$$

En química analítica, generalmente se asume que las concentraciones de las especies son iguales a las actividades termodinámicas de las especies químicas por lo que se obtiene:

$$[A]^m[B]^n = K_{sp} \dots\dots\dots (1.14)$$

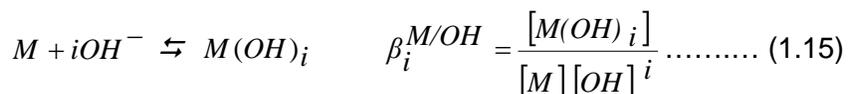
Esta última ecuación se conoce como la expresión del producto de solubilidad y su constante de equilibrio se llama el producto de solubilidad. En primera instancia uno podría basarse en cálculos de esta naturaleza para predecir la factibilidad de obtener un precipitado con un buen porcentaje de recobro. Sin embargo, estos equilibrios se modifican por factores del medio como lo son el pH y la fuerza iónica.

En nuestro caso, el pH será un factor controlado. Estudios anteriores se han realizado con éxito al aplicar el método de carbamatos para preconcentrar muestras de agua dulce. Se espera que en agua de mar se obtengan resultados similares haciendo una consideración general sobre el efecto que pueda generar una mayor fuerza iónica.

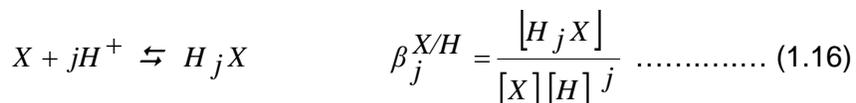
#### 1.4.2.1 EFECTO DEL pH

El efecto del pH, comparado con el efecto de la fuerza iónica, que se ejerce sobre las reacciones de solubilidad es a menudo enorme dada la presencia de equilibrios colaterales interferentes.

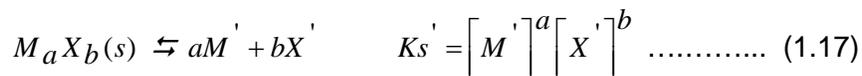
Los iones metálicos ( $M$ ) pueden formar complejos hidróxido solubles, por hidrólisis con el agua:



Además, el ligante o agente precipitante ( $X$ ) puede comportarse como base débil y participar en equilibrios de hidrólisis con el agua:



Estos dos equilibrios colaterales que son dependientes del pH disminuyen las concentraciones de  $M$  y  $X$  disponibles para formar el precipitado  $M_aX_b(s)$ ; al considerar las especies de  $M$  y  $X$  formadas por las reacciones colaterales, la ecuación de la reacción de solubilidad puede escribirse como:



Donde:

$K_s'$  = Al producto de solubilidad condicional.

$M'$  representa a todas las especies en solución que contienen  $M$ , esto es el catión metálico hidratado y sus formas hidrolizadas:

$$[M'] = [M] + [MOH] + [M(OH)_2] + \dots = [M] + \sum [M(OH)_i] \dots (1.18)$$

$X'$  representa a todas las especies en solución que contienen  $X$  en sus formas hidratadas y en sus formas protonadas:

$$[X'] = [X] + [HX] + [H_2X] + \dots = [X] + \sum [X_jH] \dots (1.19)$$

Sustituyendo en (1.17) los coeficientes de reacciones colaterales o parásitas:

$$\alpha_{M(OH)} = \frac{[M']}{[M]} \quad \text{y} \quad \alpha_{X(H)} = \frac{[X']}{[X]}$$

Se obtiene la expresión para el producto de solubilidad condicional de la reacción principal de solubilidad:

$$Ks' = Ksp [\alpha_{M(OH)}]^a [\alpha_{X(H)}]^b \dots (1.20)$$

Una vez alcanzado el equilibrio de solubilidad, la estequiometría de la reacción muestra que:

$$[M'] = aS' \quad \text{y} \quad [X'] = bS'$$

El producto de solubilidad condicional se expresa, alcanzado el equilibrio, como:

$$pKs' = -a[\log(a)] - b[\log(b)] - (a+b)\log(S') \dots (1.21)$$

Con la expresión anterior y con los valores de las constantes necesarias es posible calcular la solubilidad condicional en función del pH y determinar el intervalo de pH en el cual es posible realizar una precipitación cuantitativa [38].

En la literatura ya se han reportado los intervalos de trabajo para realizar la precipitación de oxinatos de varios metales (tabla 1.10). En nuestro caso son muy importantes estos datos ya que el método de carbamatos principalmente se basa en la formación de especies insolubles entre la 8-hidroxiquinolina y los iones metálicos.

Tabla 1.10. Intervalos de pH para la precipitación de oxinatos metálicos [39].

METAL	pH inicial de precipitación	intervalo de pH precipitación cuantitativa
Aluminio	2.9	4.7-9.8
Bismuto	3.7	5.2-9.4
Cadmio	4.5	5.5-13.2
Calcio	6.8	9.2-12.7
Cobalto	3.6	4.9-11.6
Cobre	3.0	>3.3
Hierro	2.5	4.1-11.2
Plomo	4.8	8.4-12.3
Magnesio	7.0	>8.7
Manganeso	4.3	5.9-9.5
Molibdeno	2	3.6-7.3
Níquel	3.5	4.6-10.0
Titanio	3.6	4.8-8.6
Vanadio	1.4	2.7-6.1
Zinc	3.3	>4.4

En base a la tabla 1.10 que muestra los valores de pH determinados teóricamente para obtener precipitaciones cuantitativas y en los resultados obtenidos empíricamente de trabajos anteriores [11] en el análisis de agua dulce, se determinó que el pH idóneo de trabajo para el método de carbamatos es entre pH 4.5 y 5.0.

#### 1.4.2.2 EFECTO DE LA FUERZA IÓNICA

La actividad de una especie química esta dada por la ecuación:

$$a_i = f_i C_i$$

Donde:

$a_i$  = actividad de la especie  $i$ .

$f_i$  = coeficiente de actividad de la especie  $i$ .

$C_i$  = concentración molar o formal de la sustancia  $i$ .

Como se ha dicho con anterioridad, muchas veces se asume que la actividad de una especie es igual a su concentración. Esto significa que el coeficiente de actividad es igual a 1 y en este caso el efecto de la fuerza iónica se está ignorado.

Cuando el coeficiente de actividad de una especie es 1 se dice que ésta se comporta de forma ideal ya que la especie refleja todas las interacciones iónicas posibles que pueden existir en la disolución. Esto es solamente posible en soluciones infinitamente diluidas no siendo éste el caso del agua de mar.

En el agua de mar la concentración de cualquier especie es mayor a su actividad, lo que implica que su coeficiente de actividad es menor a la unidad por lo que se dice que todas las especies en agua de mar exhiben una desviación negativa del comportamiento ideal.

El agua de mar puede disolver más sales que cualquier agua dulce. Esta aparente paradoja es posible porque al aumentar la salinidad en el agua, ésta disuelve mayor cantidad de sustancias siempre que no existan iones comunes entre las sales ya disueltas y las que se disolverán.

Este fenómeno está relacionado con el hecho que las especies exhiben una desviación negativa del comportamiento ideal debido a que entre mayor sea la cantidad de iones en disolución, que se medie con la fuerza iónica, menor será el valor de los coeficientes de actividad haciendo así que el agua antes saturada por los iones pase a ser subsaturada en disoluciones con mayor fuerza iónica.

La fuerza iónica de una disolución es calculada con la siguiente ecuación:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2$$

Donde,

$I$  = fuerza iónica

$C_i$  = concentración molar del ion i-esimo.

$z_i$  = carga del ion i-esimo.

En la tabla 1.11 se muestran los valores de fuerza iónica para el agua de mar y el agua dulce ejemplificada con el agua promedio de lagos.

Tabla 1.11. Fuerza iónica promedio de los lagos y mares.

Cuerpos de agua	Fuerza iónica $I$
Mares	0.72
Lagos	$1.5 \times 10^{-3}$

Existen diferentes ecuaciones<sup>6</sup> para determinar el coeficiente de actividad de un ion (tabla 1.12).

<sup>6</sup> Hay varias ecuaciones para determinar la fuerza iónica debido a que no se ha logrado establecer un modelo que sea válido para todo el intervalo posible de fuerza iónica.

Tabla 1.12. Ecuaciones para la determinación de coeficientes de actividad según el valor para la fuerza iónica [7].

APROXIMACIÓN	ECUACIÓN*	APLICABILIDAD (FUERZA IÓNICA)
Debye-Hückel	$\log f = -Az^2\sqrt{I}$	$< 10^{-2.3}$
Extendida de Debye-Hückel	$\log f = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1+Ba\sqrt{I}}$	$< 10^{-1}$
Güntelberg	$\log f = -Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}}$	$< 10^{-1}$ (útil en soluciones de muchos electrolitos)
Davies	$\log f = -Az^2 \left( \frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0.2I \right)$	$< 0.5$

\*  $A = 1.86 \times 10^6 (\epsilon T)^{-3/2}$  donde  $\epsilon$  = constante dieléctrica; en agua  $A \approx 0.5$  a 25 °C;  $z$  = carga del ion;  $B = 50.3(\epsilon T)^{-1/2}$ ; en agua  $B \approx 0.33$  a 25 °C;  $a$  = parámetro ajustable correspondiente al tamaño del ion.

La aproximación de Davies es la que se adecua de mejor manera para el caso del agua de mar, la cual posee una fuerza iónica promedio de 0.72. Con base en esta ecuación, se pueden calcular los coeficientes de actividad dando los resultados mostrados en la tabla 1.13.

Tabla 1.13. Coeficientes de actividad para iones monovalentes, divalentes y trivalentes a una fuerza iónica  $I = 0.72$

TIPO DE ION	COEFICIENTE DE ACTIVIDAD
monovalente	0.69
Divalente	0.23
trivalente	0.04

Con estos resultados se puede predecir que el efecto de la fuerza iónica o efecto salino será de gran importancia para los iones metálicos trivalentes de los cuales se espera que su solubilidad aumente y sus porcentajes de recobro disminuyan de forma considerable. Los iones divalentes, que son la mayoría de los metales que se evaluaron en este estudio, también sufrirán un efecto similar aumentando la solubilidad de sus complejos.

Por lo anterior, se espera que los porcentajes de recobro que se obtengan de la preconcentración por coprecipitación de metales en agua de mar, la cual tiene una fuerza iónica de 0.72, con respecto a los obtenidos para agua dulce realizados en estudios anteriores serán menores, dado que la solubilidad de los complejos se incrementa de forma abrupta por el efecto salino.

Sin embargo, se espera que el efecto salino se vea en cierta forma compensado por el efecto de ion común ya que se utilizará en la técnica de coprecipitación agentes precipitantes capaces de complejar más de un ion metálico.

## CAPITULO 2



## DESARROLLO EXPERIMENTAL

## DESARROLLO EXPERIMENTAL

<b>2.1</b>	<b>PREPARACIÓN DE MUESTRAS .....</b>	<b>53</b>
2.1.1	MUESTRAS ARTIFICIALES.....	53
2.1.2	MUESTRAS REALES.....	54
2.1.3	PRECONCENTRACIÓN DE LAS MUESTRAS CON CARBAMATOS.....	54
<b>2.2</b>	<b>VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA.....</b>	<b>54</b>
2.2.1	PRECISIÓN Y REPETIBILIDAD.....	55
2.2.2	EXACTITUD .....	56
2.2.3	LINEALIDAD DEL MÉTODO .....	56
2.2.4	SENSIBILIDAD .....	57
<b>2.3</b>	<b>TOMA DE MUESTRAS EN EL ESTUDIO DE CAMPO .....</b>	<b>58</b>

## 1. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El presente trabajo se dividió en dos etapas experimentales:

- 1) La validación de la técnica de PIXE en el análisis de agua de mar.
- 2) La aplicación de la técnica en un estudio de campo con muestras reales.

Para realizar la evaluación de la viabilidad de la técnica se siguieron los procedimientos establecidos en la Guía de Validación de Métodos Analíticos [12]. La validación se hizo utilizando muestras de agua de mar preparada artificialmente.

El estudio de campo realizado fue enfocado principalmente para demostrar que el método de carbamatos acoplado al análisis por PIXE es adecuado para la evaluación de la contaminación en agua de mar. Para el estudio de campo, se realizó un muestreo a lo largo de la zona costera de la Riviera Maya.

### 1.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

#### 1.1.1 MUESTRAS ARTIFICIALES

Las muestras artificiales se prepararon a partir de agua de mar sintética hecha a una salinidad de 35 ‰ debida a NaCl. Se tomaron alícuotas de 500 mL de agua artificial y se enriquecieron con diferentes volúmenes (Tabla 2.1) de una disolución intermedia hecha a una concentración de 0.5 µg/g preparada a partir del estándar multielemental ICP VIII 100 mg/Kg (Merck, Alemania).<sup>1</sup>

Tabla 2.1. Muestras artificiales.

Volumen agregado de la solución intermedia a 0.5 µg/g (mL)	Número de muestra			Concentración teórica µg/g
0	1	2	3	blancos
0.025	4	5	6	$2.5 \times 10^{-5}$
0.05	7	8	9	$5 \times 10^{-5}$
0.1	10	11	12	$1 \times 10^{-4}$
0.2	13	14	15	$2 \times 10^{-4}$
1	16	17	18	$1 \times 10^{-3}$
2	19	20	21	$2 \times 10^{-3}$

Para realizar la comparación de los porcentajes de recobro obtenidos por este método en agua dulce y agua salada, se enriqueció una muestra real con estándar multielemental ICP VIII 100 mg/L (Merck, Alemania) para obtener una concentración de  $2 \times 10^{-3}$  µg/g y además se enriqueció con estándar de Hg para obtener una concentración de  $1 \times 10^{-3}$  µg/g.

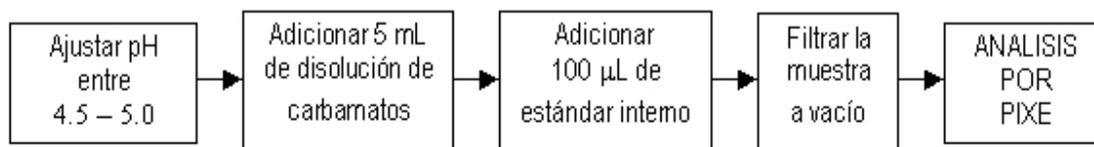
<sup>1</sup> El estándar multielemental ICP VIII 100 mg/Kg (Merck, Alemania) contiene los siguientes elementos: Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Se, Sr, Te, Tl y Zn.

### 1.1.2 MUESTRAS REALES

El muestreo se realizó en aguas costeras superficiales principalmente. Sin embargo, algunas muestras provienen de cuerpos de agua dulce, en este caso se realizó el muestreo en la superficie del cuerpo de agua. Todas las muestras fueron preservadas para su transportación con ácido nítrico Suprapure 65% (Merck, Alemania) a un valor de pH menor a 2. En el lugar del análisis, fueron filtradas por succión a través de filtros Nucleopore de ésteres de celulosa de 0.45  $\mu\text{m}$  de poro para separar el material particulado.

### 1.1.3 PRECONCENTRACIÓN DE LAS MUESTRAS CON CARBAMATOS

Tanto las muestras reales después de su tratamiento inicial como las muestras artificiales se preconcentraron siguiendo el método mostrado en la figura 2.1.



#### NOTAS:

- El pH se ajusta potenciométricamente con una disolución de  $\text{NH}_3$  al 25%.
- La disolución de carbamatos está compuesta de la siguiente manera: cada 100 mL de disolución contiene 30 mg de oxina (disuelta previamente en 10 mL de propanol), 20 mg de cupferrón y 30 mg de APDC.
- El estándar interno es una disolución de Pd de 1000 mg/L.

Figura 2.1. Método de preconcentración por carbamatos.

## 1.2 VALIDACIÓN DE LA TÉCNICA

Cuando se aplica una técnica analítica en la determinación de algún compuesto, se espera que el resultado obtenido sea confiable. La certeza que la técnica que se utiliza es confiable solamente se alcanza al realizar su validación. La validación de un método analítico es el proceso mediante el cual se demuestra que dicho método es capaz de cumplir con los requisitos necesarios para considerarlo confiable. Para validar un método se realiza un manejo estadístico de los datos generados por la técnica para estudiar sus parámetros de desempeño. En función de la aplicación analítica de nuestra técnica a validar los parámetros de desempeño que se analizan son los siguientes:

- a) Precisión y repetibilidad.
- b) Exactitud.
- c) Linealidad.
- d) Sensibilidad

### 1.2.1 PRECISIÓN Y REPETIBILIDAD

La precisión es una medida del grado de concordancia de los resultados arrojados cuando la técnica se aplica a diferentes alícuotas de una misma muestra bajo operación normal del equipo. La precisión se expresa como el porcentaje relativo de la desviación estándar (SRB) o coeficiente de variación ( $CV$ ) que se calcula de la siguiente forma:

$$CV = \frac{s}{\bar{y}} * 100$$

Donde:

$CV$  = coeficiente de variación o SRB.

$s$  = desviación estándar.

$\bar{y}$  = la media aritmética.

El criterio de aceptación es:

El  $CV \leq 5\%$ .

La repetibilidad es la precisión del método analítico que refleja la concordancia obtenida entre determinaciones independientes aplicando el método analítico, realizadas bajo las mismas condiciones. Se expresa como el intervalo de confianza para la media poblacional:

$$IC(\mu) = \bar{y} \pm t_{0.975, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Donde:

$IC(\mu)$  = intervalo de confianza para la media poblacional.

$\bar{y}$  = la media aritmética.

$s$  = desviación estándar.

$n$  = número de determinaciones independientes (recobros).

$t_{0.975, n-1}$  = coeficiente dado por la tabla de Student.

El criterio de aceptación es:

El  $IC(\mu)$  debe incluir el 100% o que el promedio aritmético del porcentaje de recobro se incluya en el intervalo de 95 -105 %.

### 1.2.2 EXACTITUD

La exactitud es la medida de como los valores experimentales se acercan a un valor verdadero o de referencia. La exactitud es medida del porcentaje del analito recuperado por ensayo o muestras de un estudio.

Se evalúa determinando el promedio aritmético, la desviación estándar, el coeficiente de variación ( $CV$ ) y el intervalo de confianza para la media poblacional  $IC(\mu)$  del porcentaje de recobro.

Los criterios de aceptación son:

- 1) El  $IC(\mu)$  debe incluir el 100% o que el promedio aritmético del porcentaje de recobro se incluya en el intervalo de 95 - 105%.
- 2) El  $CV$  del porcentaje de recobro no sea mayor al 5%.

### 1.2.3 LINEALIDAD DEL MÉTODO

La linealidad es la habilidad del método para obtener una respuesta directamente proporcional del sistema ( $y$ ) a la concentración de los analitos ( $x$ ) dentro de un intervalo definido. El análisis se realiza con estándares de referencia certificados y las curvas se construyen con al menos 5 niveles de concentración por triplicado.

Para evaluar la linealidad de un método se determina la relación cantidad adicionada vs. cantidad recuperada. Utilizando el método de estimación por mínimos cuadrados se calculan el valor de la pendiente ( $b_1$ ), la ordenada al origen ( $b_0$ ) y el coeficiente de determinación ( $r^2$ ).

Es necesario calcular también el intervalo de confianza para la pendiente  $IC(\beta_1)$ :

$$IC(\beta_1) = b_1 \pm t_{0.975, n-1} S_{b1}$$

Donde,

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

$$S_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum y^2 - b_1 \sum xy - b_0 \sum y}{n-2}}$$

El intervalo de confianza para la ordenada al origen  $IC(\beta_0)$ :

$$IC(\beta_0) = b_0 \pm t_{0.975, n-1} S_{b0}$$

Donde:

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

$$\bar{x} = \frac{\sum x}{n}$$

Y el coeficiente de variación de regresión del porcentaje de recobro  $CV_{y/x}$  :

$$CV_{y/x} = \frac{S_{y/x}}{\bar{y}} (100)$$

Donde:

$$\bar{y} = \frac{\sum y}{n}$$

Los criterios de aceptación son:

- 1)  $r^2 \geq 0.98$
- 2) El  $IC(\beta_1)$  debe incluir la unidad.
- 3) El  $IC(\beta_0)$  debe incluir el cero.
- 4) El  $CV_{y/x} \leq 5\%$ .

#### 1.2.4 SENSIBILIDAD

La sensibilidad es la mínima concentración de analito que puede producir un resultado significativo, ya sea para detectarlo o cuantificarlo. Se expresa a través de los límites de detección y cuantificación.

*Límite de detección:* Es la mínima concentración de analito que se puede detectar pero no necesariamente cuantificar. Esta cantidad corresponde a tres veces la relación señal/ruido. Se expresa en unidades de concentración.

*Límite de cuantificación:* Es la mínima concentración de analito que puede ser determinada con una exactitud y precisión aceptables, bajo las condiciones de operación establecidas. Esta cantidad corresponde a diez veces la relación señal/ruido. Se expresa en unidades de concentración.

Tanto el límite de detección como el de cuantificación pueden ser calculados en base a una curva de calibración y a la desviación estándar de los blancos. Se calcula para la curva de calibración, sin incluir los blancos, el valor de la pendiente ( $b_1$ ), el coeficiente de

determinación ( $r^2$ ) y el intervalo de confianza para la pendiente  $IC(\beta_1)$ . Para los blancos, se calcula la desviación estándar ( $s_b$ ).

Límite de detección:  $LD = \frac{3.3 \times s_b}{b_1}$

Límite de cuantificación:  $LC = \frac{10 \times s_b}{b_1}$

Los criterios de aceptación son:

- a)  $r^2 \geq 0.98$
- b) El  $IC(\beta_1)$  no debe incluir la unidad.
- c) El límite de cuantificación debe ser menor a la especificación de la prueba.

### 1.3 TOMA DE MUESTRAS EN EL ESTUDIO DE CAMPO

Un plan de muestreo se establece de modo que ocasione el menor número posible de operaciones de muestreo y de análisis, permitiendo al mismo tiempo obtener un resultado que sea una estimación suficientemente precisa del verdadero valor de la magnitud medida [36].

En este estudio, el muestreo se efectuó controlando un único factor: el factor lugar. Nuestro único interés fue determinar la potencialidad que posee la técnica estudiada, para lo que se evaluó el grado de contaminación por metales pesados presente en las muestras reales.

El muestreo fue realizado en dos etapas. La primera etapa consistió del tramo costero que va de la zona arqueológica de Tulum hasta Akumal (figura 2.2). Los sitios muestreados en esta etapa fueron los siguientes:

- |                                   |                    |
|-----------------------------------|--------------------|
| a. Nueva vida de Ramiro           | g. Xcachel         |
| b. Manglar Tulum                  | h. Cenote Chemuyil |
| c. El sitio arqueológico de Tulum | i. Playa Aventuras |
| d. La bahía de Tankah             | j. Línea de Pozos  |
| e. Casa cenote                    | k. Akumal          |
| f. Xeh'la                         |                    |



Figura 2.2. Mapa de muestreo – Etapa I.

La segunda etapa consistió del tramo costero de Kantenal a Playa El Paraíso (figura 2.3). Los sitios muestreados fueron:

- |                     |                     |
|---------------------|---------------------|
| l. Kantenal         | q. Punta Venado     |
| m. Xpuha            | r. Playa del Carmen |
| n. Rancho Grande    | s. Cenote Esmeralda |
| o. Puerto Aventuras | t. Capitán Laffite  |
| p. Paamul           | u. Playa El Paraíso |



Figura 2.3. Mapa de muestreo – Etapa II.

El motivo principal de realizar el muestreo de esta forma fue la posibilidad de poder determinar tendencias en los niveles de contaminación al ir avanzando hacia el norte sobre la línea costera de la Riviera Maya, un lugar con alta actividad turística y comercial.

## **CAPÍTULO 3**



## **RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

<b>3.1</b>	<b>RECUPERACIÓN DE LOS METALES EN AGUA DULCE Y SALADA.....</b>	<b>63</b>
<b>3.2</b>	<b>VALIDACIÓN DEL MÉTODO.....</b>	<b>64</b>
3.2.1	PRECISIÓN Y REPETIBILIDAD.....	64
3.2.2	EXACTITUD .....	70
3.2.3	LINEALIDAD.....	73
3.2.4	SENSIBILIDAD .....	78
<b>3.3</b>	<b>ESTUDIO DE CAMPO.....</b>	<b>78</b>

## 1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 1.1 RECUPERACIÓN DE LOS METALES EN AGUA DULCE Y SALADA

Los porcentajes de recobro se obtuvieron al analizar muestras reales de agua de mar fortificadas con el estándar de 24 elementos y con el estándar de Hg. Los valores son mostrados en la figura 3.1 para 13 elementos. Los valores correspondientes al agua dulce se obtuvieron de estudios anteriores [11]. Cuando fueron realizados los estudios con agua dulce no se contaba con el estándar de mercurio por lo que su valor no se reporta.

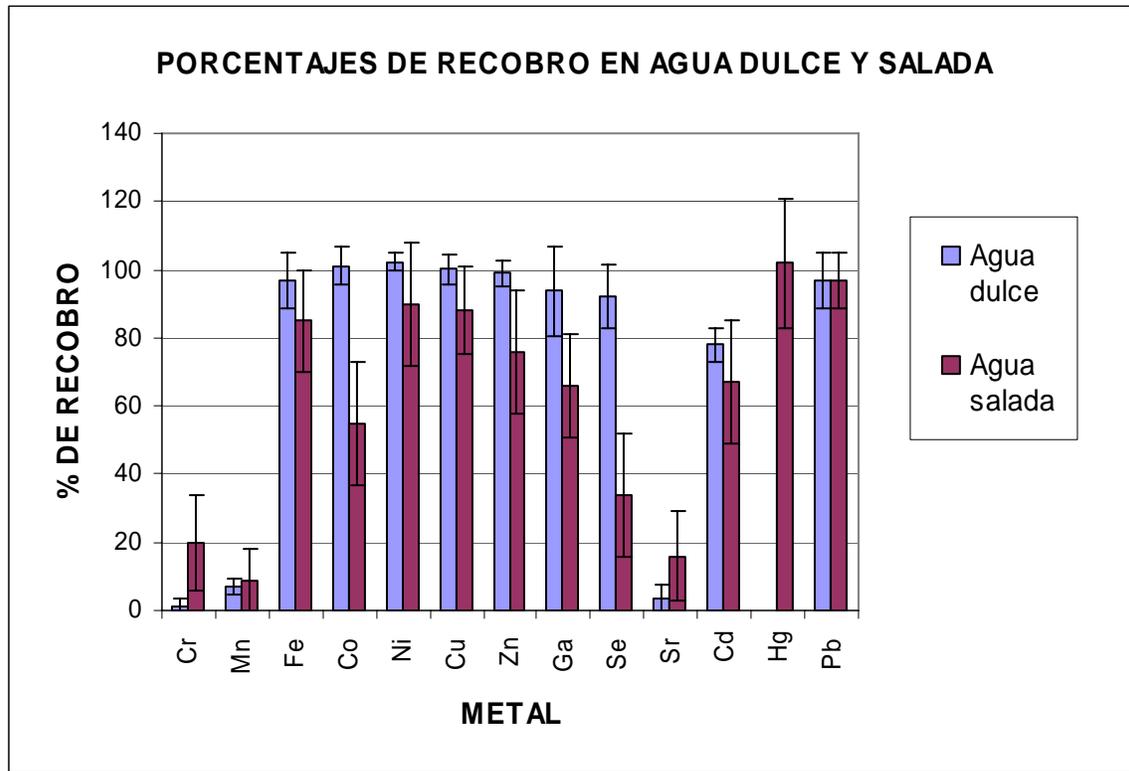


Figura 3.1. Porcentaje de recobro para distintos metales en agua dulce y en agua de mar.

Tanto las muestras reales de agua dulce como de agua salada fueron fortificadas para obtener una concentración teórica de  $2 \times 10^{-4} \mu\text{g/g}$  de cada elemento del estándar multielemental ICP VIII a 100 mg/L. Las muestras reales de agua de mar también fueron fortificadas para obtener una concentración teórica de  $5 \times 10^{-5} \mu\text{g/g}$  de Hg.

Se debe aclarar que se decidió fortificar las muestras reales para obtener una concentración teórica que fuera igual al punto medio del intervalo de concentraciones estudiado en este trabajo. En el caso del Hg es sabido que su nivel toxicológico es mayor que el de los demás metales pesados por lo que es deseable poder determinarlo a concentraciones más bajas. Por lo anterior, se decidió hacer la evaluación del porcentaje de recobro en agua de mar con una muestra fortificada con una concentración teórica menor a la obtenida con el estándar multielemental.

Se hubiera deseado que se obtuvieran los valores de los recobros de los 25 metales pesados con los que fueron fortificadas las muestras. No era posible esto al trabajar con el método de carbamatos ya que al ajustar el pH entre 4.5 y 5, se están sacrificando metales cuya precipitación cuantitativa se realiza a mayores o menores valores de pH. El objetivo de usar el método de carbamatos es obtener la mayor cantidad de metales en el precipitado que será analizado por PIXE para así aprovechar la capacidad de análisis multielemental de esta técnica.

Durante el análisis de las muestras fortificadas solamente se pudieron determinar los valores correspondientes a 13 elementos, los demás no presentaban señal en los espectros de PIXE lo que indica que no se recuperaron durante la preconcentración.

En general, se observa una tendencia que indica que son menores los porcentajes de recobro en agua de mar que en agua dulce (ver figura 3.1). Esto se debe posiblemente a que el agua de mar contiene más iones lo que hace que se eleve su fuerza iónica. Como se describió en el capítulo 1, la fuerza iónica ejerce un efecto negativo en la precipitación de complejos metálicos aumentando su solubilidad.

Basándonos en los datos mostrados en la Figura 3.1, se observa que el método empleado en la preconcentración de agua de mar es satisfactorio para elementos tales como Fe, Ni, Cu, Hg y Pb que muestran porcentajes de recobro promedio superiores al 80%. Elementos tales como el Zn, el Co, el Cd y el Ga muestran un recobro superior al 50 % y pueden ser factibles de evaluar al realizar un ajuste por curva de calibración.

## 1.2 VALIDACIÓN DEL MÉTODO

### 1.2.1 PRECISIÓN Y REPETIBILIDAD

Para realizar la validación del método se tomaron en cuenta solamente los 9 elementos que presentaron un valor superior al 50% en sus porcentajes de recobros obtenidos del análisis de muestras reales fortificadas. Los valores que se obtuvieron para el coeficiente de variación de dichos metales fueron variados. Los metales cuyos valores fueron totalmente inconsistentes y alejados de los criterios de aceptación establecidos en la Guía de Validación de Métodos Analíticos [12] para la precisión y repetibilidad fueron descartados de esta validación. Tal fue el caso del Hg, Cd y Ga, cuyos complejos no son precipitados en forma reproducible.

Con el método de carbamatos se espera que el Hg sea complejado por el cupferron, el cual forma un precipitado de forma cuantitativa a pH ácidos; en el caso del Cd y el Ga forman complejos con la oxina. Sin embargo, los oxinatos de Ga y Cd precipitan de forma cuantitativa a valores de pH mayores a 5.5. En base a lo anterior, no era de esperarse que se obtuvieran porcentajes de recobro mayores al 60% lo cual sucedió lo que indica que posiblemente la cantidad de iones metálicos y a la concentración de oxina y cupferron en el punto medio de nuestro intervalo de trabajo influyen de tal forma que hace que se precipiten aparentemente de forma cuantitativa, lo cual ya no es reproducible a diferentes niveles de concentración y que se hizo evidente al determinar sus coeficientes de variación.

Los metales que presentan los datos más consistentes en el análisis usando la preconcentración de metales por el método de carbamatos son el Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Pb. Sobre estos elementos se hizo la validación del método determinando en primer lugar su precisión (Tabla 3.1 a Tabla 3.5).

En la tabla 3.1 a la tabla 3.5 se resaltan en negritas los valores de CV menores o iguales a 5%, que es el criterio de aceptación para la precisión.

Tabla 3.1. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la respuesta del método para las muestras a una concentración de  $5 \times 10^{-5} \mu\text{g/g}$

Metal	Media de la respuesta porcentual	Desviación estándar	CV (%)
Fe	177.3	36.1	20.4
Co	58.7	33.0	56.2
Ni	71.7	36.1	50.3
Cu	155.9	68.7	44.1
Zn	30.7	23.1	75.2
Pb	36.9	22.2	60.2

Tabla 3.2. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la respuesta del método para las muestras a una concentración de  $1 \times 10^{-4} \mu\text{g/g}$

Metal	Media de la respuesta porcentual	Desviación estándar	CV (%)
Fe	62.6	11.0	17.6
Co	49.3	21.2	43.0
Ni	99.9	21.9	21.9
Cu	90.7	25.7	28.3
Zn	41.9	31.4	74.9
Pb	54.7	22.0	40.2

Tabla 3.3. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la respuesta del método para las muestras a una concentración de  $2 \times 10^{-4} \mu\text{g/g}$

Metal	Media de la respuesta porcentual	Desviación estándar	CV (%)
Fe	79.9	14.8	18.5
Co	63.9	18.3	28.6
Ni	99.1	26.5	26.7
Cu	98.3	11.9	12.1
Zn	46.1	27.0	58.6
Pb	99.9	28.3	28.3

Tabla 3.4. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la respuesta del método para las muestras a una concentración de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$

Metal	Media de la respuesta porcentual	Desviación estándar	CV (%)
Fe	84.7	7.5	8.9
Co	61.3	15.1	24.6
Ni	94.1	4.0	<b>4.3</b>
Cu	97.3	3.9	<b>4.0</b>
Zn	20.7	3.1	15.0
Pb	57.7	5.5	9.5

Tabla 3.5. Promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de la respuesta del método para las muestras a una concentración de  $2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$

Metal	Media de la respuesta porcentual	Desviación estándar	CV (%)
Fe	84.3	7.9	9.4
Co	63.1	5.5	8.7
Ni	89.1	4.2	<b>4.7</b>
Cu	99.7	1.5	<b>1.5</b>
Zn	32.7	1.2	<b>3.7</b>
Pb	74.5	4.8	6.4

En los datos obtenidos se observa una tendencia a aumentar la precisión al ir aumentando la concentración de los metales. Esto nos indica que no se está logrando precipitar de forma reproducible a los carbamatos de estos 6 metales a bajas concentraciones. Esta inconsistencia en la precipitación se puede deber a factores técnicos principalmente ya que el pH de trabajo es el idóneo para obtener los oxinatos del Co, Ni, Cu, Zn y Pb además del complejo formado entre el Fe y el APDC.

La forma de obtener el precipitado sobre un filtro de celulosa es a través de una filtración al vacío la cual en algunos casos, en las muestras a bajas concentraciones, tomó más tiempo que el debido, esto puede haber influenciado la formación de los cúmulos en las disoluciones y haber originado que la cantidad y la forma del precipitado formado no fuera igual en las diferentes muestras.

El criterio de aceptación para la precisión es un *CV* menor o igual al 5%. Basándonos en este criterio, nuestro método no posee la precisión necesaria dentro de todo el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, se observa que los valores de *CV* para el nivel de concentración de  $2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$  son menores al 10% a excepción del Co (figura 3.2). Si observamos con detenimiento la figura 3.2 podemos percatarnos de que existe una verdadera tendencia a disminuir los *CV* cuando la concentración es mayor, esto nos hace pensar que será posible obtener una buena precisión con este método si se trabaja en un intervalo de concentraciones mayores.

De los valores obtenidos, cinco son los que se pueden considerar validados y son los correspondientes al Cu y al Ni a partir de una concentración de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$  y para el Zn a una concentración de  $2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ .

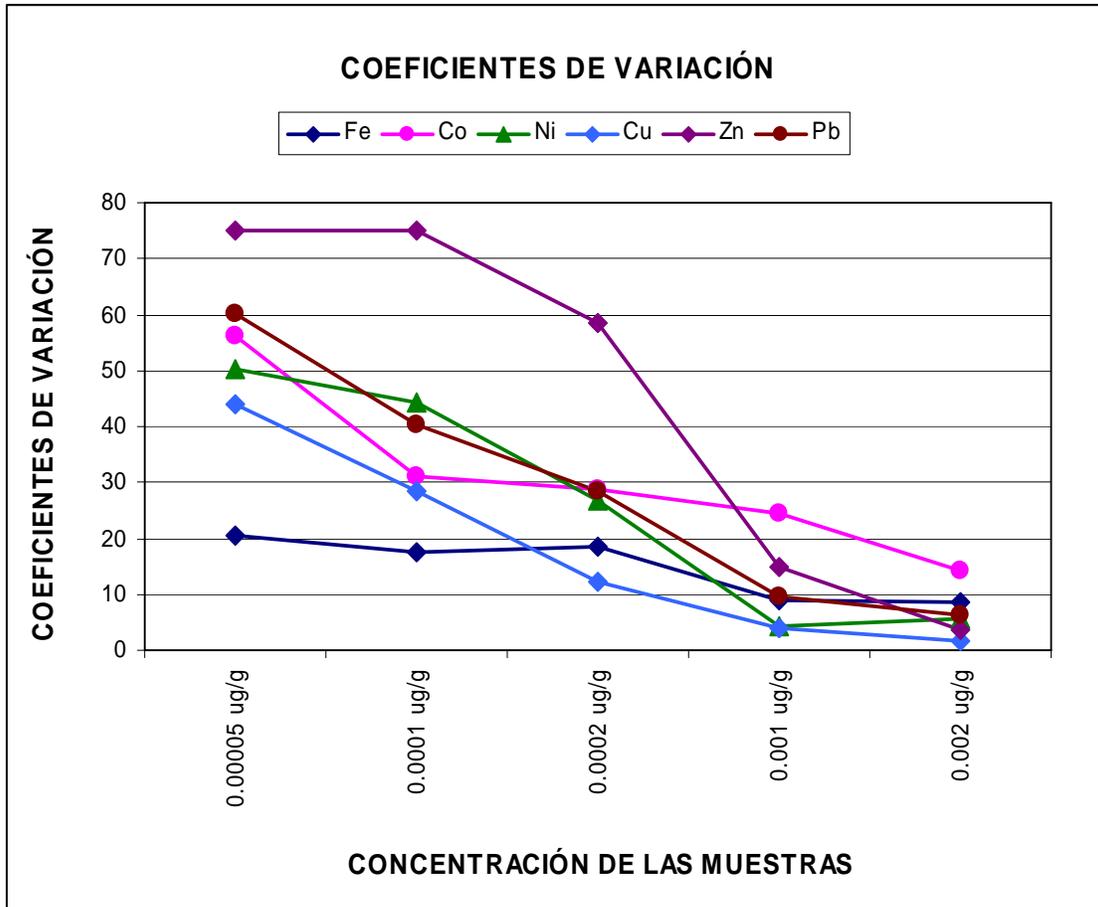


Figura 3.2. Coeficientes de variación para los metales evaluados a diferentes concentraciones de las muestras.

Esta tendencia a disminuir los *CV* a mayores concentraciones posiblemente se debe a que a mayores concentraciones es más factible que se forme el precipitado de una forma homogénea y sin formación de gránulos haciendo que la deposición de este precipitado sobre el filtro de celulosa forme una superficie de densidad constante.

La repetibilidad del método se calculó para los mismos metales a las mismas concentraciones para corroborar o descartar la tendencia que nos indica que el método funcionaría mejor trabajando en un intervalo de concentraciones mayores.

Al analizar la repetibilidad de nuestros datos, se obtienen intervalos de confianza ( $IC(\mu)$ ) grandes y porcentajes de recobro alejados del 100%, lo cual no es muy favorable, ya que lo ideal sería que se obtuviera un porcentaje de recobro cercano al 100% y un intervalo de confianza estrecho de  $\pm 10\%$ . Los resultados obtenidos son mostrados de la tabla 3.6 a la tabla 3.10. Los valores que son aceptados y validados son solamente aquellos donde el

porcentaje de recobro está dentro del intervalo de 95 a 105% o donde el intervalo de confianza para la media poblacional incluye al 100%.

En la tabla 3.6 a la tabla 3.10 se resaltan en negritas los casos en los que el  $IC(\mu)$  incluye el 100% y en los que los porcentajes de recobro se encuentran entre el 95 y 105%.

Tabla 3.6. Intervalo de confianza para la media poblacional de los elementos analizados en las muestras artificiales preparadas a una concentración teórica de  $5 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g/g}$ .

Metal	Porcentaje de recobro	Desviación estándar	$IC(\mu)$ a $t_{0.975, n-1}$
Fe	177.3	36.1	177.3 $\pm$ 51.8
Co	58.7	33.0	<b>58.7 <math>\pm</math> 47.3</b>
Ni	71.7	36.1	<b>71.7 <math>\pm</math> 51.8</b>
Cu	155.9	68.7	<b>155.9 <math>\pm</math> 98.5</b>
Zn	30.7	23.1	30.7 $\pm$ 33.1
Pb	36.9	22.2	36.9 $\pm$ 31.8

Tabla 3.7. Intervalo de confianza para la media poblacional de los elementos analizados en las muestras artificiales preparadas a una concentración teórica de  $1 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ .

Metal	Porcentaje de recobro	Desviación estándar	$IC(\mu)$ a $t_{0.975, n-1}$
Fe	62.6	11.0	62.6 $\pm$ 15.8
Co	49.3	21.2	49.3 $\pm$ 30.4
Ni	<b>99.9</b>	21.9	<b>99.9 <math>\pm</math> 31.4</b>
Cu	90.7	25.7	<b>90.7 <math>\pm</math> 36.9</b>
Zn	41.9	31.4	41.9 $\pm$ 45.0
Pb	54.7	22.0	54.7 $\pm$ 31.6

Tabla 3.8. Intervalo de confianza para la media poblacional de los elementos analizados en las muestras artificiales preparadas a una concentración teórica de  $2 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ .

Metal	Porcentaje de recobro	Desviación estándar	$IC(\mu)$ a $t_{0.975, n-1}$
Fe	79.9	14.8	<b>79.9 <math>\pm</math> 21.2</b>
Co	63.9	18.3	63.9 $\pm$ 26.2
Ni	<b>99.1</b>	26.5	<b>99.1 <math>\pm</math> 38.0</b>
Cu	<b>98.3</b>	11.9	<b>98.3 <math>\pm</math> 17.1</b>
Zn	46.1	27.0	46.1 $\pm$ 38.7
Pb	<b>99.9</b>	28.3	<b>99.9 <math>\pm</math> 40.6</b>

Tabla 3.9. Intervalo de confianza para la media poblacional de los elementos analizados en las muestras artificiales preparadas a una concentración teórica de  $1 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$ .

Metal	Porcentaje de recobro	Desviación estándar	$IC(\mu)$ a $t_{0.975, n-1}$
Fe	84.7	7.5	$84.7 \pm 10.8$
Co	61.3	15.1	$61.3 \pm 21.7$
Ni	94.1	4.0	$94.1 \pm 5.7$
Cu	<b>97.3</b>	3.9	<b><math>97.3 \pm 5.6</math></b>
Zn	20.7	3.1	$20.7 \pm 4.4$
Pb	57.7	5.5	$57.7 \pm 7.9$

Tabla 3.10. Intervalo de confianza para la media poblacional de los elementos analizados en las muestras artificiales preparadas a una concentración teórica de  $2 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$ .

Metal	Porcentaje de recobro	Desviación estándar	$IC(\mu)$ a $t_{0.975, n-1}$
Fe	84.3	7.9	$84.3 \pm 11.3$
Co	63.1	5.5	$63.1 \pm 7.9$
Ni	89.1	4.2	$89.1 \pm 6.0$
Cu	<b>99.7</b>	1.5	<b><math>99.7 \pm 2.2</math></b>
Zn	32.7	1.2	$32.7 \pm 1.7$
Pb	74.5	4.8	$74.5 \pm 6.9$

El  $X_{\zeta}$  y el  $IC(\mu)$  son estadísticas directamente proporcionales a la desviación estándar, esto se hace evidente al observar la misma tendencia de disminuir sus valores conforme aumenta la concentración de los metales. Sin embargo, en el caso de la repetibilidad no se observa que a mayores concentraciones mejor sea la repetibilidad como sucedió con la precisión del método.

Siguiendo los criterios de aceptación de la Guía de Validación de Métodos analíticos, se observa que en todo el intervalo de trabajo el Cu posee repetibilidad en sus datos; el Ni por su lado solamente en el intervalo de  $5 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ .

A mayores concentraciones se observa que los valores de la desviación estándar obtenidos al realizar por triplicado el análisis de los 5 puntos establecidos en nuestro intervalo de concentraciones van disminuyendo. Lo anterior nos indica que los datos generados de tres diferentes muestras de la misma composición se están volviendo precisos al aumentar la cantidad de estándar agregado en las muestras artificiales. Este hecho favorece dando mayor precisión en los datos generados. Sin embargo, si se obtienen bajos porcentajes de recobro, alejados del 100%, y los datos obtenidos son precisos; el intervalo de confianza de la media poblacional se va a reducir lo que va a

ocasionar que los valores, basándonos en los criterios de aceptación, no presenten repetibilidad.

Solo tomando en consideración los criterios de aceptación de la Guía de Validación de Métodos Analíticos, el Cu en un intervalo de concentración de  $1 \times 10^{-3}$  a  $2 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$  se puede considerar preciso y repetible.

### 1.2.2 EXACTITUD

Al igual que la precisión y la repetibilidad, la exactitud se evaluó solamente para el Fe, Co, Ni, Cu, Zn y Pb en el intervalo de concentraciones estudiado. Los datos obtenidos para los porcentajes de recobro se muestran de la tabla 3.11 a la tabla 3.15.

En la tabla 3.11 a la tabla 3.15 se resaltan en negritas los valores de los porcentajes de recobro que se encuentran en un intervalo de 95 a 105% que es el criterio de aceptación al evaluar la exactitud del método.

Tabla 3.11. Porcentajes de recobro de muestras preparadas a una concentración teórica de  $5 \times 10^{-5}$   $\mu\text{g/g}$ .

METAL	CONCENTRACIÓN REAL ( $\mu\text{g/g}$ )	PORCENTAJES DE RECOBRO
Fe	0.00008865	177.3
Co	0.00002935	58.7
Ni	0.00003585	71.7
Cu	0.00007795	155.9
Zn	0.00001535	30.7
Pb	0.00001845	36.9

Tabla 3.12. Porcentajes de recobro de muestras preparadas a una concentración teórica de  $1 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ .

METAL	CONCENTRACIÓN REAL ( $\mu\text{g/g}$ )	PORCENTAJES DE RECOBRO
Fe	0.0000626	62.6
Co	0.0000999	49.3
Ni	0.0000493	<b>99.9</b>
Cu	0.0000907	90.7
Zn	0.0000419	41.9
Pb	0.0000547	54.7

Tabla 3.13. Porcentajes de recobro de muestras preparadas a una concentración teórica de  $2 \times 10^{-4} \mu\text{g/g}$ .

METAL	CONCENTRACIÓN REAL ( $\mu\text{g/g}$ )	PORCENTAJES DE RECOBRO
Fe	0.0001598	79.9
Co	0.0001278	63.9
Ni	0.0001982	<b>99.1</b>
Cu	0.0001966	<b>98.3</b>
Zn	0.0000922	46.1
Pb	0.0001998	<b>99.9</b>

Tabla 3.14. Porcentajes de recobro de muestras preparadas a una concentración teórica de  $1 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ .

METAL	CONCENTRACIÓN REAL ( $\mu\text{g/g}$ )	PORCENTAJES DE RECOBRO
Fe	0.000847	84.7
Co	0.000613	61.3
Ni	0.000941	94.1
Cu	0.000973	<b>97.3</b>
Zn	0.000207	20.7
Pb	0.000577	57.7

Tabla 3.15. Porcentajes de recobro de muestras preparadas a una concentración teórica de  $2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$ .

METAL	CONCENTRACIÓN REAL ( $\mu\text{g/g}$ )	PORCENTAJES DE RECOBRO
Fe	0.001262	84.3
Co	0.001686	63.1
Ni	0.001782	89.1
Cu	0.001994	<b>99.7</b>
Zn	0.000654	32.7
Pb	0.001490	74.5

La exactitud esta estrechamente relacionada a la repetibilidad, ambas estadísticas son dependientes del porcentaje de recobro y por consiguiente siguen la misma tendencia. En base a estas estadísticas, se puede decir que el Ni y el Cu son viables para determinarse de forma confiable usando este método de análisis.

En la figura 3.3 se observa que los metales presentan porcentajes de recobro similares a lo largo del intervalo de concentración estudiado.

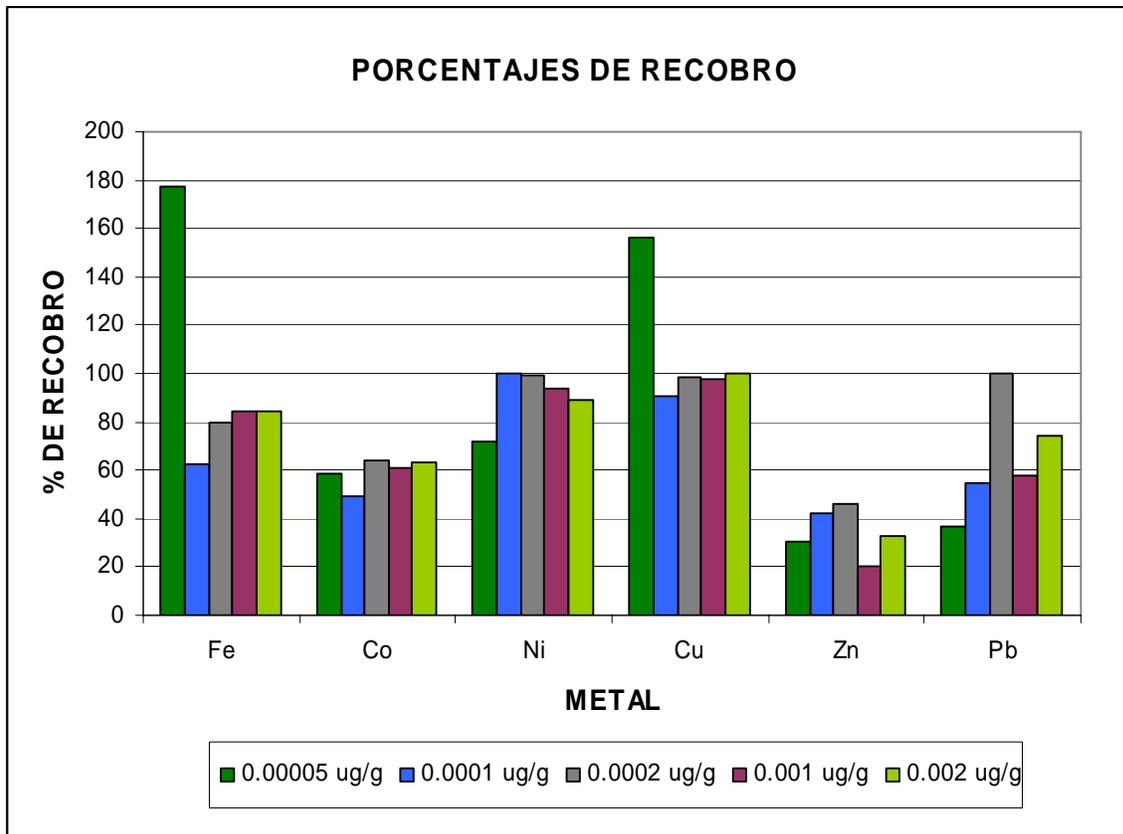


Figura 3.3. Porcentajes de recobro

El Co presenta una tendencia general que indica que su porcentaje de recobro obtenido con el método de preconcentración por carbamatos a un pH entre 4.5 y 5 es de 55%; el Ni a un porcentaje de recobro de 80%; el Zn a un 30% y el Pb a un 50%. El Fe y el Cu son los únicos que presentan una sobreestimación de su valor en el punto inferior del intervalo de concentraciones estudiado, pero si observamos sus demás valores es claro que son muy similares y presentan también una tendencia, como el resto de los metales, a moverse alrededor de un valor que en el caso del Fe es de 75% y del Cu es de 90%. Este comportamiento de los datos descarta que el problema haya sido originado por un pH inadecuado o que la cantidad de agentes quelantes haya sido insuficiente, la razón es más bien técnica.

A bajas concentraciones se tienden a formar grandes cúmulos que se depositan en los filtros de celulosa de forma heterogénea (Figura 3.4). Las muestras analizadas por PIXE deben ser homogéneas y de densidad superficial constante. Por lo que, si algunos filtros muestran la presencia de cúmulos puede suceder que el haz de protones incida en estos gránulos y sobreestime la cantidad de los metales presentes en las muestras dando una medida errónea.

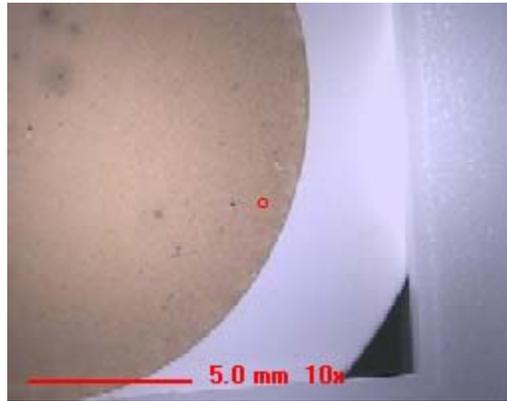


Figura 3.4. Cúmulos presentes en un filtro obtenido al filtrar una muestra de concentración teórica de  $5 \times 10^{-5} \mu\text{g/g}$ .

La formación de estos cúmulos puede haberse debido a una mala agitación previa a la filtración, esto es posible ya que se observa que los carbamatos tienden a aglutinarse si no se agitan adecuadamente o bien si su filtración toma mucho tiempo, más del establecido que es de 30 minutos, favoreciendo la formación de agregados. Durante el análisis mediante PIXE, si el haz incide sobre uno de estos gránulos, puede dar lugar a una sobreestimación de la concentración de los metales en las muestras.

El método tiene exactitud en sus resultados para el Cu en el intervalo de  $2 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-3} \mu\text{g/g}$  y para el Ni en un intervalo de  $1 \times 10^{-4}$  a  $2 \times 10^{-4} \mu\text{g/g}$ . En el caso del Zn se observa que su recuperación por medio del método de carbamatos es baja lo cual no debería suceder ya que teóricamente se sabe que el oxinato de zinc precipita de forma cuantitativa a partir de pH 4.4, lo cual posiblemente indica que existen más equilibrios colaterales que se están estableciendo debido a la composición del agua de mar.

### 1.2.3 LINEALIDAD

Los datos obtenidos al evaluar la linealidad del método están presentados en la tabla 3.12.

En la tabla 3.12 se resaltan en negritas los parámetros estadísticos que cumplen con los criterios de aceptación para la validación de un método analítico.

Tabla 3.12. Parámetros estadísticos para evaluar la linealidad del método

METAL	$r^2$	$IC(\beta_1)$	$IC(\beta_0)$	$CV_{y/x}(\%)$
Fe	0.96	$0.8633 \pm 0.0991$	<b><math>0.0363 \pm 0.0605</math></b>	19.733
Co	<b>0.98</b>	$0.6312 \pm 0.0487$	<b><math>0.0137 \pm 0.0284</math></b>	18.277
Ni	0.97	$0.8144 \pm 0.0703$	<b><math>0.0390 \pm 0.0430</math></b>	14.636
Cu	<b>0.98</b>	<b><math>1.037 \pm 0.0712</math></b>	<b><math>-0.0036 \pm 0.0445</math></b>	14.315
Zn	0.94	$0.2650 \pm 0.0374$	$0.0393 \pm 0.0226$	19.458
Pb	0.94	$0.5753 \pm 0.0744$	$0.0456 \pm 0.0443$	24.739

De la tabla 3.12, se puede observar que los valores de  $r^2$  oscilan entre 0.94 y 0.99 siendo el Cu y el Co los únicos elementos cuyo coeficiente de correlación es igual a 0.98. Esto nos podría indicar que el método no está respondiendo de forma lineal o simplemente es un reflejo de que en las determinaciones no tenemos repetibilidad.

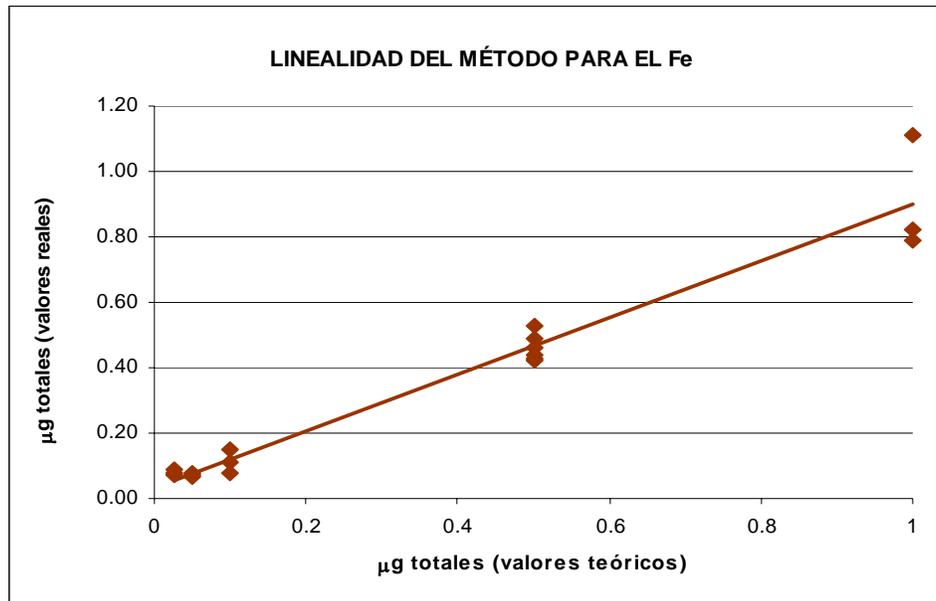


Figura 3.5. Linealidad del método para el hierro.

En el caso del Fe (figura 3.5), el coeficiente de correlación es de 0.96. Hay que tomar en cuenta que el Fe presentó una gran variación de sus valores al analizar las muestras del punto inferior del intervalo de concentraciones estudiado. Este hecho iba a verse reflejado en todas las estadísticas que se realizan al validar un método analítico. A pesar de esto, tiene un comportamiento bastante aceptable obteniendo una pendiente cercana a 1 lo que indica aceptables porcentajes de recobro en general pero no suficientes para ser validado ya que el criterio de aceptación es que el intervalo de confianza para la pendiente  $IC(\beta_1)$  incluya la unidad (ver tabla 3.12). En el caso de la ordenada al origen, su valor no es muy cercano al cero pero el intervalo de confianza para la ordenada al origen  $IC(\beta_0)$  incluye al cero, lo cual es parte del criterio de aceptación para validar la linealidad de un método. Sin embargo, el criterio de aceptación que es determinante es el coeficiente de variación de regresión del porcentaje de recobro  $CV_{y/x}$  que debe ser menor o igual al 5%. En el caso del Fe no se obtiene este valor lo cual automáticamente determina que el método estudiado no posee linealidad para ser validado como un método confiable para la determinación de Fe.

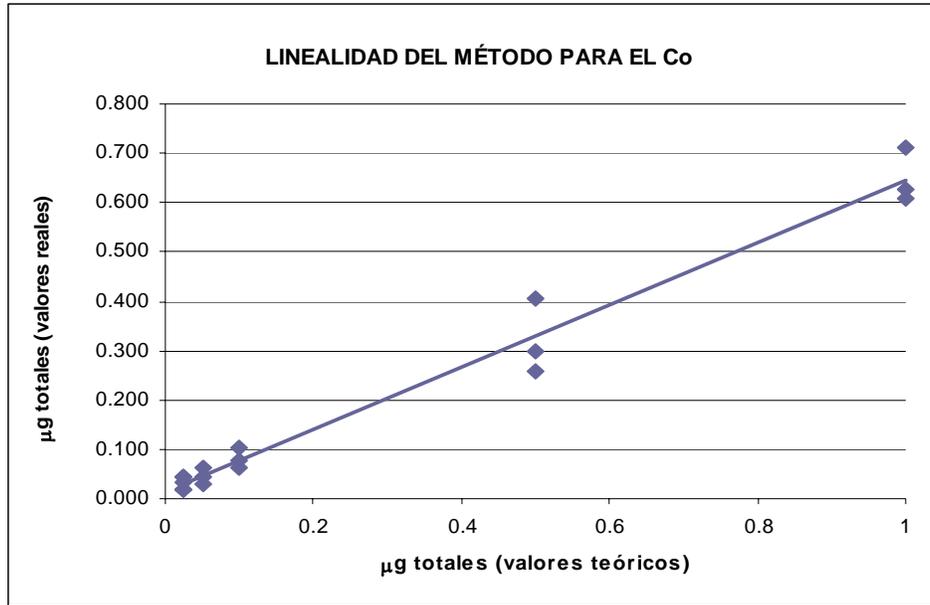


Figura 3.6. Linealidad del método para el cobalto.

Con respecto al Co (figura 3.6), se obtuvo un coeficiente de correlación igual a 0.98, lo cual nos indica que existe una respuesta lineal del método ante la concentración de Co. La pendiente de la línea de tendencia está alejada de 1, lo cual es entendible ya que su porcentaje de recobro es bajo, alrededor de 55%. Sin embargo, tomando en cuenta que es baja la recuperación que se lleva a cabo con este método pero que existe una respuesta lineal en su determinación es posible realizar su cuantificación de forma confiable realizando una corrección por curva de calibración.

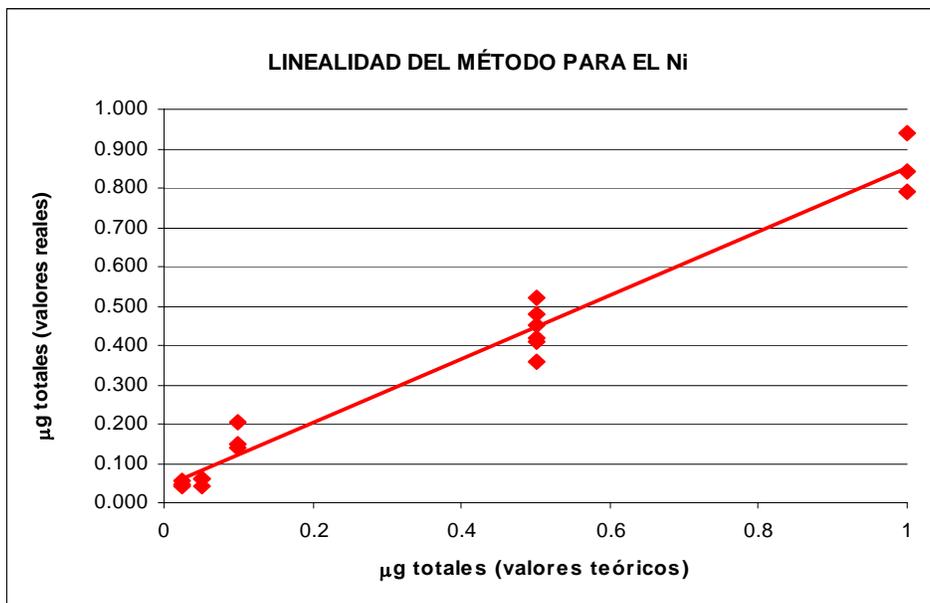


Figura 3.7. Linealidad del método para el níquel.

El Ni (figura 3.7) presenta un coeficiente de correlación cercano a 0.98 y una pendiente más cercana a 1, comparada con la pendiente de la curva del Co. Esto refleja que el Ni es mejor recuperado que el Co, lo cual se corrobora con su exactitud que es mayor a la presentada por el Co. Tanto el intervalo de confianza para la ordenada al origen del Co como el del Ni incluyen al cero lo cual es un buen indicio que se pueden determinar a estos metales sin ningún tipo de interferencia debida al efecto matriz.

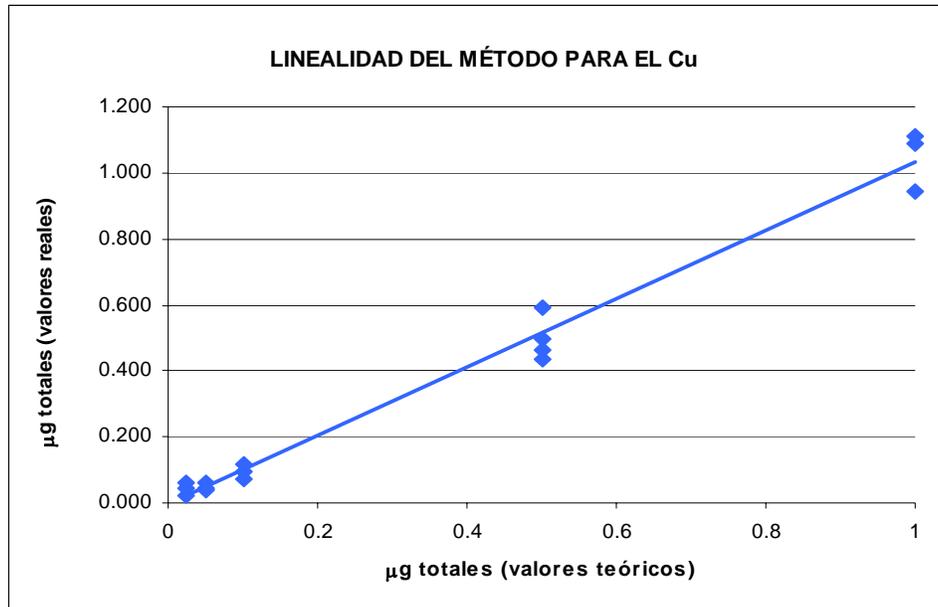


Figura 3.8. Linealidad del método para el cobre.

El Cu en la prueba de linealidad tiene un  $r^2$  de 0.98, su  $IC(\beta_0)$  incluye el cero y su  $IC(\beta_1)$  incluye la unidad. Este metal cumple con 3 de los 4 criterios de aceptación para considerar que el método es lineal en el intervalo de concentraciones estudiado. El único criterio que no cumple es el  $CV_{y/x}$ . El cobre tiene un  $CV_{y/x}$  de 14.3, un valor alejado del criterio de aceptación ( $CV_{y/x} \leq 5\%$ ) pero dentro de todos los datos, el valor más cercano a éste. Un valor de  $CV_{y/x}$  alto es reflejo de que hay una gran dispersión en los datos, lo cual es cierto en el caso del Cu donde los valores obtenidos del análisis del punto inferior del intervalo lineal están muy alejados entre ellos y existe en general una sobreestimación de su valor teórico en un 150%. A pesar de esto, se puede considerar que el Cu es viable para ser determinado con este método de forma confiable.

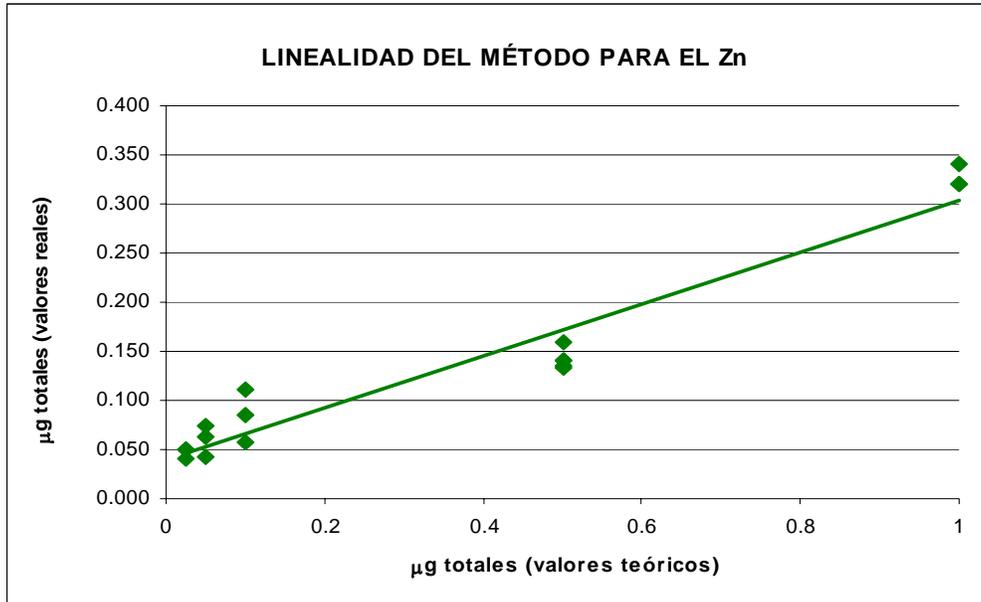


Figura 3.9. Linealidad del método para el Zn.

En el caso del Zn (figura 3.9), se observa que la curva de tendencia presenta una pendiente de 0.265 lo que indica que los porcentajes de recobro son bajos; la ordenada al origen no incluye el cero lo que refleja que con este método no es posible analizar cantidades muy bajas de este elemento ya que existe una interferencia en el análisis de este metal. De hecho tomando en cuenta todos los valores obtenidos al validar el método para analizar Zn es claro que existe una interferencia y posiblemente sea debida a la misma mezcla de carbamatos utilizada o a la presencia de amoniaco el cual se agregó al ajustar el pH de las muestras.

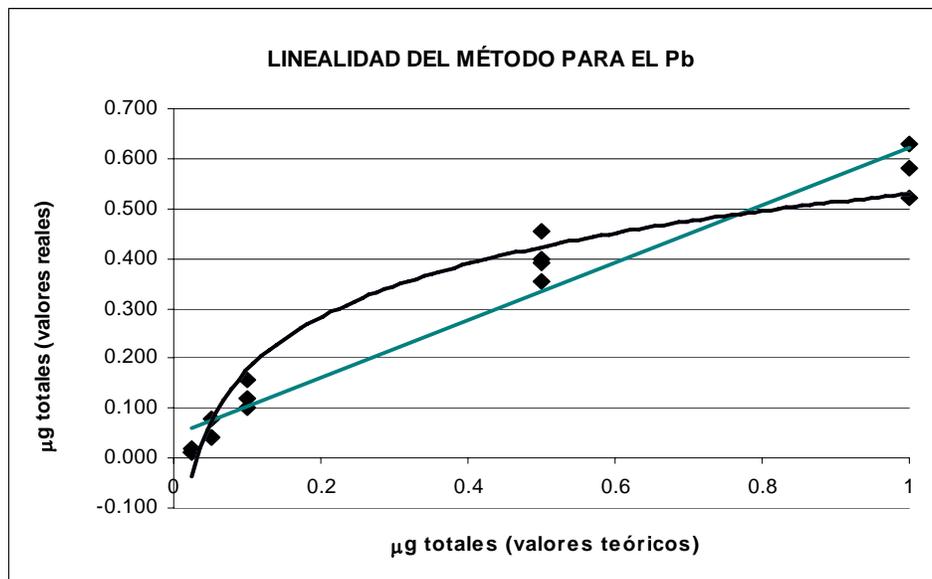


Figura 3.10. Linealidad del método para el plomo con curva de tendencia lineal y curva de tendencia logarítmica.

El Pb es el metal que tiene el mayor coeficiente de variación de regresión del porcentaje de recobro. Sus valores están demasiado dispersos y alejados de la línea de tendencia lineal (figura 3.10). Sin embargo, si se realiza un ajuste a una curva de tendencia logarítmica los valores se ajustan perfectamente. Esto evidentemente indica que no se está trabajando en el intervalo lineal para determinar plomo por este método.

#### 1.2.4 SENSIBILIDAD

Los valores del límite de detección y cuantificación para el método estudiado son presentados en la tabla 3.13. En esta tabla se resaltan con negritas los límites de detección que son inferiores al nivel de concentración más bajo ( $0.00005 \mu\text{g/g}$ ) del intervalo estudiado y los límites de cuantificación que son menores al segundo nivel de concentración evaluado ( $0.0001 \mu\text{g/g}$ ).

Tabla 3.13. Límites de detección y cuantificación para el método de carbamatos acoplado al análisis de PIXE.

METAL	LÍMITE DE DETECCIÓN ( $\mu\text{g/g}$ )	LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN ( $\mu\text{g/g}$ )
Fe	<b>0.000023</b>	<b>0.000071</b>
Co	<b>0.000045</b>	0.000138
Ni	0.000053	0.000161
Cu	<b>0.000014</b>	<b>0.000043</b>
Zn	0.000057	0.000172
Pb	<b>0.000028</b>	<b>0.000084</b>

Nuestro intervalo de trabajo fue de  $0.00005$  a  $0.002 \mu\text{g/g}$ . El Ni y el Zn son detectados a concentraciones superiores al punto inferior del intervalo de concentraciones estudiado y en todos los casos el límite de cuantificación es superior a este punto. El Fe, Cu y Pb pueden ser cuantificados a partir del segundo punto de nuestro intervalo de concentraciones que es de  $0.0001 \mu\text{g/g}$ . El Co, Ni y Zn son solamente cuantificables a partir de una concentración de  $0.0002 \mu\text{g/g}$ .

Los valores del límite de detección y cuantificación nos dan la pauta para reflexionar sobre el intervalo escogido para realizar la validación de este método. El método no es tan sensible como se esperaba, esto se debe posiblemente a que la preconcentración por el método de carbamatos no es tan adecuada en el análisis de metales traza en agua de mar. Sin embargo, para fines prácticos todos los límites de cuantificación son aceptables tanto para realizar un estudio de campo en aguas naturales ya que los límites máximos permisibles para este tipo de contaminantes están muy por arriba de la sensibilidad de este método y además estos límites de cuantificación son útiles para determinar una tendencia o presencia de contaminantes en zonas de explotación pesquera o turística.

### 1.3 ESTUDIO DE CAMPO

Los resultados para el estudio de campo que se realizó, en el cual que se colectaron muestras principalmente de agua de mar, se presentan conforme a las etapas del plan de muestreo (ver capítulo 2).

En el estudio de campo solamente se evaluaron cuatro de los seis metales en los que se aplicó la validación del método propuesto. Los metales evaluados en este estudio de campo son el Ni, Cu, Zn y Pb. Se decidió no evaluar al Fe y el Co porque no son considerados contaminantes por las normas mexicanas.

Debido a que el Zn se recupera con bajo rendimiento se realizó una corrección utilizando la curva de calibración obtenida en el proceso de validación para este metal. Por lo que respecta al Pb aún cuando los resultados obtenidos por la validación indican que no se está trabajando en el intervalo lineal, se incluyen sus valores para demostrar que si es detectable el plomo con este método.

Los datos de la Etapa 1 del plan de muestreo están mostrados en las tablas 3.14 y 1.15.

Tabla 3.14. Concentraciones promedio de Ni, Cu, Zn y Pb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )<sup>1</sup> en agua de mar de las costas del Caribe Mexicano – Etapa 1 del plan de muestreo (Parte I)

METAL	Nueva Vida de Ramiro	Manglar Tulum	Tulum	Tankah	Casa Cenote	Xel-ha
Ni	0.53	0.20	0.40	0.66	0.11	0
Cu	6.90	0.60	1.49	2.89	1.34	1.81
Zn	1.75	0.20	5.22	0.47	0.27	0.82
Pb	0.33	0.10	0	0.20	0.04	0.21

Tabla 3.15. Concentraciones promedio de Ni, Cu, Zn y Pb ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ ) en agua de mar de las costas del Caribe Mexicano – Etapa 1 del plan de muestreo (Parte II).

METAL	X-cacel	Cenote Chemuyil	Playa Aventuras	Línea de Pozos	Akumal
Ni	0.35	0.20	0.09	0.15	1.13
Cu	3.31	4.40	0.66	0.65	2.19
Zn	1.60	2.00	0.28	0.97	5.50
Pb	0	0.29	0.16	0.07	0.10

Los valores de las tablas 3.14 y 3.15 se muestran en forma de gráfico en la figura 3.11, esto con el fin de distinguir algún comportamiento de los contaminantes evaluados a lo largo de la línea costera. El plan de muestreo contempla varios sitios a lo largo de la Riviera Maya planeados de tal forma que se recorra esta línea costera yendo de sur a norte.

<sup>1</sup> La unidad de concentración utilizada para mostrar los resultados del estudio de campo es  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , esto se debe a que las normas que regulan la contaminación por metales pesados establecen los límites máximos permisibles en dichas unidades.

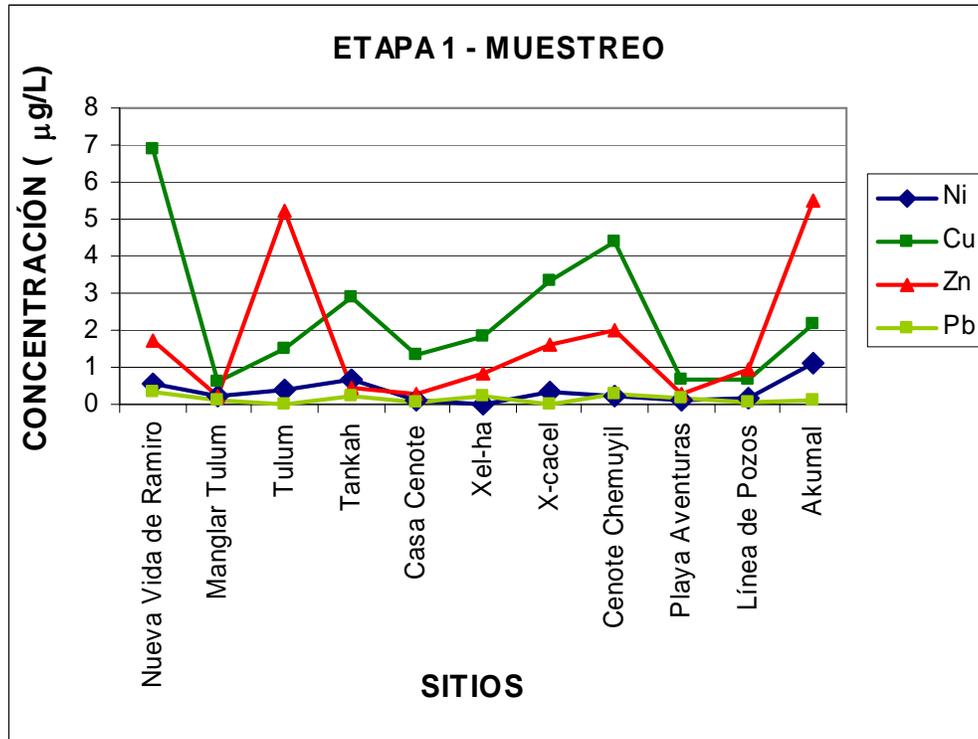


Figura 3.11. Concentración promedio de Ni, Cu, Zn y Pb en agua de mar de las costas del Caribe Mexicano – Etapa 1 de muestreo.

De todas las sitios analizadas, “Nueva Vida de Ramiro”, “el cenote Chemuyil” y “X-cacel” presentan altos niveles de cobre que para agua de mar rebasan los niveles máximos permisibles ( $3 \mu\text{g}/\text{Kg}$ ) para considerar el agua viable para el desarrollo de vida acuática marina establecidos en el acuerdo CE-CCA-001/89 (Ver Tabla 1.8).

Determinar la posible causa de altos niveles de cobre en el agua es un trabajo complejo. Sin embargo, podemos sugerir que esta contaminación por cobre se deba a la descarga de efluentes industriales provenientes de refinarias (ver capítulo 1) o del uso excesivo de fertilizantes en esta zona. Otra posible razón, más paradójica, es que estos altos valores de cobre se deban a que en estos sitios hay un aporte de agua de río, cuya concentración promedio de cobre corresponde a un valor de  $7 \mu\text{g}/\text{L}$  [37].

Para la etapa II del plan de muestreo se obtuvieron los datos reportados en las tablas 3.15 y 3.16.

Tabla 3.15. Concentraciones promedio de Ni, Cu, Zn y Pb ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) en agua de mar de las costas del Caribe – Etapa 2 de muestreo (Parte I).

METAL	Kantenal	Xpu-ha	Rancho Grande	Puerto Aventuras	Paamul
Ni	0.30	0.49	0.27	0.26	0.78
Cu	0.70	0.68	0.46	0.96	0.57
Zn	0.20	0.81	0.55	0.78	0.94
Pb	0.21	0.09	0.06	0.20	0

Tabla 3.15. Concentraciones promedio de Ni, Cu, Zn y Pb ( $\mu\text{g}/\text{Kg}$ ) en agua de mar de las costas del Caribe – Etapa 2 de muestreo (Parte II).

METAL	Punta Venado ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Playa Del Carmen ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Cenote Esmeralda ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Capitán Laffite ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )	Playa El Paraíso ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )
Ni	0.41	0.70	0.47	0.20	0.57
Cu	0.43	2.50	1.05	0.60	0.49
Zn	0.54	1.35	0.57	0.10	0.29
Pb	0.23	0.37	0.19	0.14	0.09

Al igual que los datos obtenidos en la Etapa 1 de muestreo, los valores de la etapa 2 fueron graficados (Figura 3.12) con el fin de observar tendencias en el comportamiento de los contaminantes a lo largo de la costa de la Riviera Maya.

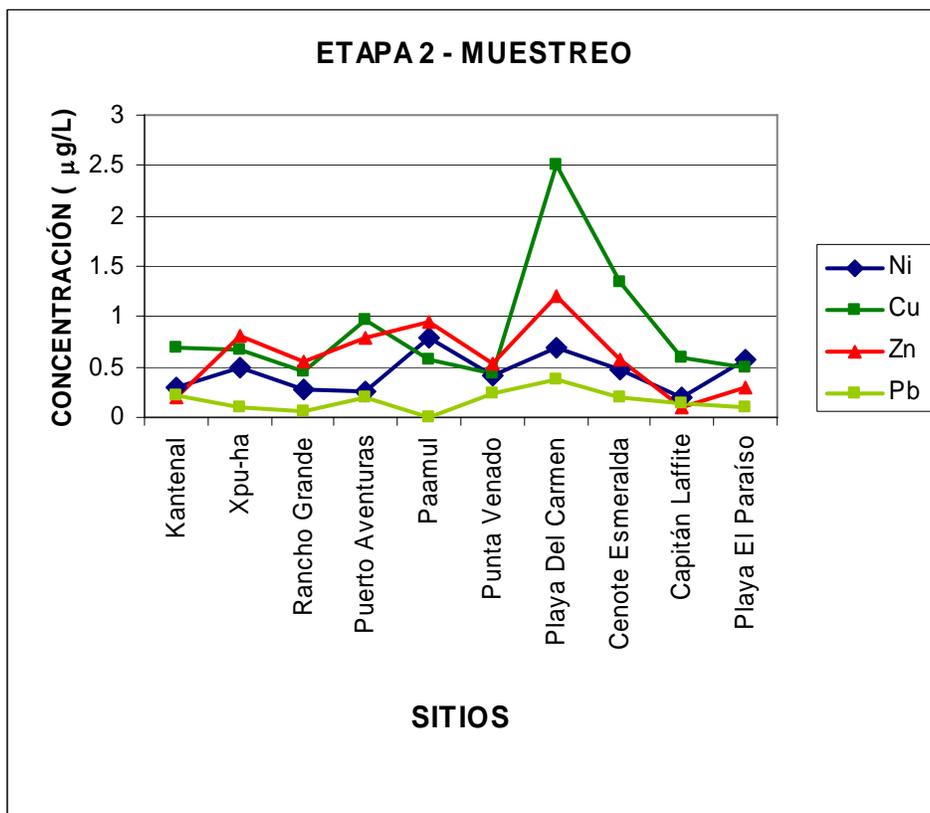


Figura 3.12. Concentración promedio de Ni, Cu, Zn y Pb en agua de mar de las costas del Caribe – Etapa 2 de muestreo.

En esta parte de la Riviera Maya las concentraciones de todos los metales evaluados están por debajo de los límites máximos permisibles establecidos en el acuerdo CE-CCA-001/89. Sin embargo, se observa una tendencia que indica que en playa del Carmen, un sitio con alta actividad turística y comercial, se ven incrementados los niveles de los

cuatro metales estudiados, con respecto a los otros sitios. El cenote Esmeralda también presenta valores altos de Cu y Zn relativos a los otros sitios. Sin embargo es de hacer notar que estos valores son normales cuando se comparan con los niveles encontrados en agua dulce [\[37\]](#).

## **CAPITULO 4**



## **CONCLUSIONES**

## 1. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, el método de preconcentración con carbamatos acoplado a PIXE posee una potencialidad limitada para realizar un análisis multielemental en muestras de agua de mar. De los 25 posibles metales a analizar, solamente fueron recuperados 13 durante la fortificación de muestras reales. Los valores de los porcentajes de recobro obtenidos en esta parte del estudio comparados con los obtenidos en trabajos anteriores con agua dulce fueron menores, este comportamiento se esperaba ya que el agua de mar posee mayor fuerza iónica y esta influencia en los equilibrios de solubilidad disminuyendo la cantidad de precipitado formado.

A pesar de haber obtenido buenos porcentajes de recobro en las muestras reales que fueron fortificadas, al momento de realizar la validación del método sobre estos 13 metales, los valores obtenidos fueron muy variados y poco confiables para su análisis. Solamente 6 metales fueron los que presentaron congruencia y consistencia en sus datos dentro del intervalo de concentraciones estudiado, el cual fue de  $5 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-3}$   $\mu\text{g/g}$ . Estos seis metales son el Fe, Co, Ni, Zn y Pb.

El Co, Ni, Cu, Zn y Pb forman oxinatos estables e insolubles a valores de pH mayores a 4. Por su parte el Fe forma complejos insolubles con el APDC. El método hubiera prescindido del uso del cupferron si el objetivo hubiera sido enfocado al estudio de estos seis metales.

De los 6 metales estudiados, el Zn fue el que presentó el más bajo porcentaje de recobro, lo cual se vio reflejado en todas las estadísticas de la validación, la posible causa una interferencia debida a iones amonio o algún tipo de equilibrio colateral con el cupferron. Para aclarar esta duda en trabajos posteriores se podría utilizar otra disolución para ajustar el pH para descartar la interferencia por iones amonio o bien eliminar al cupferron de la mezcla de carbamatos y así ya modificado el método de preconcentración iniciar una segunda validación de este metal.

Durante el estudio, el Pb presentó un comportamiento no lineal en el intervalo de concentraciones estudiado. La validación no resultó favorable para este metal por lo que se recomienda en estudios posteriores determinar el intervalo lineal de este método y trabajar la preconcentración por carbamatos a pH mayores de 5.5, con lo cual es seguro obtener buenos porcentajes de recobro.

El Cu, durante el proceso de validación del método, resultó el más adecuado y cercano a ser validado. Este metal puede ser determinado de forma confiable con este método dentro del intervalo de concentraciones estudiado, solamente se recomienda que se tomen las medidas adecuadas para evitar la formación de gránulos durante la precipitación de muestras de baja concentración ya que estos gránulos pueden originar muestras soportadas en los filtros de celulosa con superficies heterogéneas que al momento de ser bombardeadas con el haz de protones durante en análisis por PIXE generen una sobreestimación de la concentración real de este metal.

En el caso del Ni, el método parece tener una mejor respuesta a bajas concentraciones ya que sus resultados son precisos y exactos en un intervalo de concentración de  $5 \times 10^{-5}$  a  $2 \times 10^{-4}$   $\mu\text{g/g}$ . Sin embargo, la sensibilidad calculada refleja que se debería trabajar en un intervalo de concentraciones mayores. Basándonos en los resultados obtenidos, este

metal no fue validado para el intervalo de concentraciones estudiado. Sin embargo, se puede concluir que si se realiza una validación solamente considerando un intervalo que abarque las concentraciones más bajas del intervalo estudiado o inclusive a menores concentraciones el método podrá ser validado para este metal haciendo que la sensibilidad del método se incremente.

Durante el proceso de validación, se descubrió que el Fe presenta un comportamiento lineal adecuado, además de poseer coeficientes de variación consistentes en todo el intervalo de concentraciones estudiado, a excepción del punto inferior, lo cual nos indica que el método puede ser utilizado para determinar este metal de forma confiable. Sin embargo, se recomienda que se realice una validación considerando un intervalo de trabajo que inicie a una concentración superior a su límite de cuantificación con la certeza que el método va a ser validado para la determinación de hierro.

El Co presenta un comportamiento lineal en el intervalo de concentraciones estudiado que a pesar de su bajo porcentaje de recobro, puede ser evaluado en estudios que requieran la cuantificación de este metal utilizando una corrección por curva de calibración.

En todos los casos, los límites de cuantificación obtenidos al evaluar y validar este método son adecuados para estudios relacionados a la determinación de contaminantes a nivel de traza. Lo cual fue corroborado con el estudio de campo que se realizó en este trabajo. El estudio de campo realizado es un buen reflejo de la potencialidad que posee este método en el análisis de muestras reales, logrando tiempos de análisis cortos. Sin embargo, hubiera sido deseable realizar el análisis multielemental que ofrece PIXE con más de cuatro elementos.

Con base en el estudio de campo realizado en las zonas costeras del Caribe mexicano, se concluye que esta zona, en general, no presenta contaminación por metales pesados, al menos debida a los 4 metales pesados evaluados (Ni, Cu, Zn y Pb). Sin embargo, existen zonas donde el Cu está presente en concentraciones altas, lo cual puede volverse dañino para la vida marina. El estudio de campo también nos permitió detectar que en zonas con alta actividad turística y comercial existe una mayor cantidad de metales con respecto a los demás sitios del tramo costero.

A pesar de las dificultades encontradas durante el desarrollo de este trabajo, el método de preconcentración por carbamatos acoplado con el análisis de PIXE puede determinar metales pesados en agua de mar presentes a una concentración de  $\mu\text{g/L}$  de forma rápida y simple. Sin embargo, si es necesaria una modificación en el método de preconcentración. Por lo que en futuros trabajos se recomienda analizar la posibilidad de incluir otros agentes precipitantes para lograr la preconcentración de metales tan importantes en cuestiones ambientales como el Hg, As, y Cr.

## REFERENCIAS

- [1] Prihanto, Dwi. **Water cycle**. PPPGT/VEDC Malang Editorial. Indonesia. 1997
- [2] Liang, Y; Cheung, RYH; Wong, MH. **Reclamation of wastewater for polyculture of freshwater fish: bioaccumulation of trace metals in fish**. *Water Res.* 1999, 33(11); 2690-2700.
- [3] Tsuchiya-K . **The discovery of the causal agent of Minamata disease**. *Am. J. Ind. Med.* 1992; 21(2); 275-80
- [4] UNEP Technical Report No.20. **Environmental Problems Affecting the Marine and Coastal Environment in the Wider Caribbean Region**. 1993
- [5] American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater** (20th Edition). American Public Health Association. 1998
- [6] Johansson, Eva; Johansson, Sven A.E. **PIXE analysis of water at the parts per trillion level**. *Nucl. Instr.and Meth. in Phys. Res. B.* 1984; 3(1,3); 154-157.
- [7] Peters, Dennis; Hayers, John; Hieftje, Gary. **Chemical separations and measurements, theory and practice of analytical chemistry**. Saunders Golden Sunburst Series. USA, 1974.
- [8] Sekhar K., Chandra; Sreedhar N., Chary. **Determination of trace metals in sea waters by ICP-MS after matrix separation**. *Acta Chim. Slov.* 2003, 50; 409-418.
- [9] Van der Sloot, H.A.; Wals, G.D. **Simultaneous elimination of sodium-24, potassium-42, bromium-82, and phosphorus-32 in the determination of trace elements in biological materials by neutron activation analysis**. *Anal. Chem.* 1980, 52; 112-117.
- [10] Cecchi, R; Ghermandi, G; Calvelli, Mittner. **PIXE analysis of heavy metals in water at sub-ppb levels**. *Nucl. Instr.and Meth. in Phys. Res. B.* 1986, 15(1,6); 605-607.
- [11] Mireles, Alibech. **Desarrollo y optimización de técnicas de preparación de muestras y de análisis cuantitativo de elementos traza en frutas y verduras mediante PIXE**. Tesis de Doctorado en Ciencias Químicas, UNAM, 2004.
- [12] Comisión de Validación de Métodos Analíticos. Colegio Nacional de Químicos farmacéuticos biólogos - México, A.C. **Métodos Analíticos - Guía de validación**. Edición 2002.
- [13] K., Bruland. **Trace Elements in Sea Water**. Academic Press. London. 1983.
- [14] Gianguzza, Antonio; Pelizzetti, Ezio; Sammartano, Silvio. **Marine chemistry : an environmental analytical chemistry approach**. Dordrecht : Kluwer Academia. Italia. 1997.

- [15] F., Culkun. **The major constituents of seawater**. Academia Press. London. 1965.
- [16] A.V. Botello, J. Rojas-Galavis, J.A. Benitez y D. Zarate Lomeli. **Golfo de México, Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias**. EPOMEX, Serie Científica. México. 1996.
- [17] Rainbow, Philip. **Heavy metals in the marine environmental**. CRC Press Inc. USA, 1990.
- [18] R., Wanninkhof. **Relationship between wind speed and gas Exchange over the sea**. *J. Geophys. Res.* 1992, 97; 7373-7382.
- [19] Creaa, Francesco; De Stefanoa, Concetta; Gianguzzab, Antonio. **Chemical speciation of organic matter in natural waters. Interaction of nucleotide 5' mono-, di- and triphosphates with major components of seawater**. *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2004, 16(1); 1-8
- [20] Cockerham, Lorriss G. **Basic environmental toxicology**. CRC Press. 1994, USA
- [21] Murozumi, J.; Paterrson, C. **Chemical concentrations of pollution aerosols, terrestrial dusts and sea salts in Greenland and Antartica snow strata**. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1969, 33; 1247-1294.
- [22] Wittmann, G.T. W.; Förstner, U. **Metal enrichment of sediments in inland waters the hartbeesport dam**. *Water SA*. 1975, 1; 76-82.
- [23] Duffus, John H. **Toxicología ambiental**. Ediciones Omega, S.A. España. 1983.
- [24] Goyer, Robert. **Toxicology of trace elements**. Washington : Hemisphere. USA. 1977.
- [25] Olabarrieta, I; L'azou, B. **In vitro effects of cadmium on two different animal cell models**. *Toxicology in Vitro*. 2001, 15(4-5); 511-517.
- [26] **Nickel toxicology**. *Food and Chemical Toxicology*. 1984, 22(1); 93.
- [27] Taylor, D. **The acute toxicology of nine grey list metals (arsenic, boron, chromium, copper, lead, níkel, tin, vanadium and zinc) to two marine fish species**. *Aquatic Toxicology*. 1985, 7; 135-144.
- [28] Bidstrup, P. Lesley. **Toxicity of mercury and its compounds**. Elsevier. Ámsterdam. 1964.
- [29] Cheremisinoff, Paul N. **Lead : A guidebook to hazard detection, remediation, and control**. Prentice Hall. 1993
- [30] Johansson, S.A; Campbell. **Particle-induced X-ray emission spectrometry (PIXE)**. Wiley-Interscience. 1995

- 
- 
- [31] Glenn, F. Knoll. **Radiation detection and measurement**, 2<sup>a</sup> Ed. John Wiley & Sons. USA. 1989.
- [32] J. A. Maxwell, J. L. Campbell and W. J. Teesdale. **The Guelph PIXE Software Package**. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*. 1989, 43; 218.
- [33] Luke, C.L. **Determination of trace elements in inorganic and organic materials by x-ray fluorescence spectroscopy**. *Analytica chimica Acta*. 1967, 41; 237-250
- [34] Burger, K. **Organic reagents in metal analysis**. Pergamon Press. Hungary, 1973
- [35] Percin, D.D. **Oganic complexing reagents: structure, behavior and application to inorganic analysis**. John Wiley & Sons Interscience publishers. USA. 1964
- [36] Wilson, Anthony. **The chemical analysis of water : General principles and techniques**. Royal Society of Chemistry. UK. 1986.
- [37] Valkovic, Vlado. **Trace element analysis**. Taylor & Francis Ltd. London, 1975.
- [38] A., Ringbom. **Formación de complejos en química analítica**. Editorial Alhambra. España. 1979.
- [39] Vogel, Arthur Israel. **A textbook of quantitative inorganic analysis including elementary instrumental analysis, 3<sup>rd</sup> Edition**. Longman. London. 1978.
- [40] United States Environmental Protection Agency. **National recommended water quality criteria**. U.S. EPA. USA. 2004