

**UNIVERSIDAD SANTO TOMÁS**  
**VICERRECTORÍA ACADÉMICA GENERAL**  
**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN**  
**7ª Convocatoria interna de Proyectos de Investigación 2012-2013**  
**“Sede Principal y Vicerrectoría Universidad Abierta y a Distancia”**

**GUÍA PARA LA PRESENTACIÓN DE PROYECTOS**

**I. LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

|                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Denominación de la línea<br/>Medular (máximo 5 renglones)</b>                              | <b>LÍNEA SAN ALBERO MAGNO: CIENCIA TECNOLOGÍA</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |
| <b>Denominación de la línea(s) Activa(s)<br/>(máximo 10 renglones)</b>                        | <b>TECNOLOGÍAS AMBIENTALES (TECNOLOGÍAS LIMPIAS,<br/>TECNOLOGÍAS DE CONTROL AMBIENTAL)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
| <b>Pertinencia del proyecto dentro de la línea(s)<br/>Activa(s)<br/>(máximo 10 renglones)</b> | El presente proyecto propone la optimización de las condiciones experimentales para la separación y detección de Cr(VI), Cr total, As(V) y As total contenidos en muestras de agua mediante espectrofotometría en el ultravioleta-visible (UV-Vis) con previa oxidación del Cr(III) y el As(III) con subsiguiente pre-concentración y elución en flujo de Cr(VI) y As(V), como una implementación tecnológica de alta resolución para la detección de contaminantes en agua potable. |
| Programa académico o unidad académica que sustenta la línea: INGENIERÍA AMBIENTAL             |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |

## 1. INFORMACIÓN GENERAL DEL PROYECTO

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |                                                                        |                                          |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|
| <b>Título del proyecto:</b> Determinación y especiación de cromo y arsénico en aguas mediante análisis por inyección en flujo con micro-columna acoplada (FIA) y detección espectrofotométrica en el ultravioleta-visible (UV-Vis): Fase I                                               |                                                                        |                                          |
| Investigador Principal: Juan Carlos Torres Fernández<br>Correo electrónico: jcarlostorres@usantotomas.edu.co<br>Teléfono: 2692960                                                                                                                                                        |                                                                        |                                          |
| Dirección de correspondencia: Calle 26 No. 31A-06 Apto J5-101                                                                                                                                                                                                                            |                                                                        |                                          |
| Nombre del Grupo de Investigación: INAM-USTA                                                                                                                                                                                                                                             |                                                                        | Total de Investigadores: 3               |
| <b>Investigadores que componen el grupo</b>                                                                                                                                                                                                                                              | <b>Dirección electrónica</b>                                           | <b>Calidad</b>                           |
| 1. Juan Carlos Torres Fernández<br>2. Francois Herrera Jacquelin                                                                                                                                                                                                                         | jcarlostorres@usantotomas.edu.co<br>francoisherrera@usantotomas.edu.co | Investigador principal<br>Coinvestigador |
| Facultad y Programa Académico en el que presta servicios el investigador principal: INGENIERÍA AMBIENTAL<br>Línea de Investigación: TECNOLOGÍAS AMBIENTALES (TECNOLOGÍAS LIMPIAS, TECNOLOGÍAS DE CONTROL AMBIENTAL)                                                                      |                                                                        |                                          |
| <b>Lugar de Ejecución del Proyecto:</b><br>Ciudad: BOGOTÁ      Departamento: CUNDINAMARCA                                                                                                                                                                                                |                                                                        |                                          |
| Duración del Proyecto (en meses): 11                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                        |                                          |
| <b>Tipo de Proyecto:</b> (marque con x)<br><br>Investigación Aplicada(x)    Desarrollo Tecnológico (x)<br><br>Investigación Básica ( )    Desarrollo productivo o empresarial ( )                                                                                                        |                                                                        |                                          |
| <b>Tipo de Financiación solicitada:</b><br>Financiamiento Total:<br>Valor solicitado a la Universidad ( <b>FODEIN</b> ) ): \$20.000.000oo<br>Valor Contrapartida/Unidad Académica: \$33.500<br>Valor Contrapartida/Convenio entidad externa:<br>Valor total del Proyecto: \$53.500.000oo |                                                                        |                                          |
| <b>Descriptor / Palabras claves:</b> Cromo, arsénico, oxianiones, FIA, ultravioleta-visible, aguas                                                                                                                                                                                       |                                                                        |                                          |

## 2. RESUMEN EJECUTIVO DEL PROYECTO

La optimización de las condiciones experimentales para la separación y detección de Cr(VI), Cr total, As(V) y As total contenidos en muestras de agua mediante espectrofotometría en el ultravioleta-visible (UV-Vis) con previa oxidación del Cr(III) y el As(III) con subsiguiente pre-concentración y elución en flujo de Cr(VI) y As(V), es aquí propuesto. La oxidación de las especies catiónicas, la pre-concentración de las formas oxidadas de éstas en micro-columna empacada con una zeolita modificada con un surfactante catiónico (SMZ) y la elución de las especies oxidadas de estos elementos en una configuración en flujo (FIA) permitirá la especiación de Cr y As en muestras sintéticas y reales de agua prescindiendo de derivatización. La presente propuesta pretende ser realizada en dos fases. Fase I: optimización de las variables del sistema de análisis por inyección en flujo (FIA) y determinación de las condiciones óptimas de detección de las especies oxianiónicas de Cr(VI) y As(V) mediante espectrofotometría ultravioleta-visible (UV-Vis). Fase II: validación del acoplamiento FIA-UV-Vis mediante espectrometría de absorción atómica (AAS) por el método de llama (FAAS) para el cromo y mediante el método de generación de hidruros con horno de grafito (GFAAS) para el arsénico y desenvolvimiento de un sistema FIA-UV-Vis para el control de la calidad de agua potable, aguas a la salida de plantas de tratamiento de aguas residuales y para el control de la calidad del agua en sistemas acuáticos naturales en relación a especies oxianiónicas de elementos inorgánicos tóxicos (Cr, y As).

### 3. DESCRIPCIÓN DE LA PROPUESTA DE INVESTIGACIÓN

#### 3.1 - 3.2 - 3.3

El interés por la especiación del cromo es originado por el amplio uso de este metal en la industria metalúrgica, la fabricación de materiales refractarios, fabricación de pigmentos, electrometalizado y curtido de pieles. Como consecuencia de estos procesos, cantidades considerables de compuestos de cromo son descargados en el ambiente en forma de desperdicios líquidos, sólidos y gaseosos, los cuales finalmente pueden ser la principal causa de efectos biológicos y ecológicos significativamente adversos [1].

Los dos estados de oxidación más comunes de cromo presentes en el ambiente ( $3+$  y  $6+$ ) son drásticamente diferentes en carga, propiedades físico-químicas, así como reactividad química y bioquímica. El Cr(III) es considerado un elemento traza esencial para el funcionamiento de los organismos vivos; así, este ha sido reportado como el responsable del control de la glucosa y el metabolismo de los lípidos en mamíferos [2]. Sin embargo, el Cr(III) puede ser oxidado en la naturaleza transformándose de Cr(III) a especies oxianiónicas hexavalentes. El Cr(VI) ejerce efectos tóxicos sobre los sistemas biológicos. En el hombre, la inhalación y retención de sustancias conteniendo Cr(VI) puede causar asma, bronquitis, neumonía, inflamación hepática e incrementa la ocurrencia de carcinoma del pulmón. Las propiedades tóxicas del cromo hexavalente surgen de su libre difusión a través de la membrana celular y su fuerte poder oxidante, el cual resulta en la formación de radicales libres o especies inestables altamente oxidantes.

La estabilidad del Cr(III), su concentración y forma depende de procesos químicos y físicos tales como hidrólisis, acomplejamiento, reacciones redox y adsorción. En ausencia de agentes complejantes o quelatantes, exceptuando  $H_2O$  y  $OH^-$ , el Cr(III) prevalece como catión  $Cr(H_2O)_6^{3+}$  a pH menor que 4, siendo predominantes los hidroxocomplejos desde  $Cr(OH)^{2+}$  hasta  $Cr(OH)_4^-$  a valores de pH superiores a 4. El Cr(VI) forma especies en solución acuosa cuyas cantidades relativas están fuertemente relacionadas con el pH y su concentración total. A pH 1-6 prevalece el anión  $HCrO_4^-$  hasta una concentración de  $10^{-2} \text{ mol l}^{-1}$  de cromo, a partir de la cual condensa formando el anión dicromato  $Cr_2O_7^{2-}$ .

El arsénico ocurre en una amplia variedad de materiales naturales, aguas, productos comerciales y en numerosos tipos de sitios contaminados. En algunos casos, este elemento en concentraciones suficientemente elevadas para amenazar la salud humana o el medio ambiente. Los materiales con altos contenidos de arsénico son más frecuentemente encontrados en dos situaciones: (1) como productos comerciales o aguas producto de actividades industriales, minería, domésticas, agricultura u otras actividades humanas y (2) en suelos, sedimentos, gases y aguas en localidades que son naturalmente enriquecidas con arsénico o artificialmente contaminadas. En ambas situaciones, la concentración de arsénico en líquidos, sólidos o gases debe ser tratada para reducir los riesgos potenciales a la salud humana y al medio ambiente.

Considerando el gran número de tipos de aguas, sitios contaminados, y los millones de habitantes amenazados con arsénico debido al consumo de agua subterránea, las tecnologías de bajo costo son de extrema necesidad para tratar de forma efectiva el arsénico en líquidos, sólidos y gases.

La remediación de arsenito inorgánico o As(III) inorgánico; por ejemplo,  $H_3AsO_3$ ,  $H_2AsO_3^-$ ,  $HAsO_3^{2-}$  y/o  $AsO_3^{3-}$ , en agua subterránea puede incluir la oxidación a arseniato inorgánico (As(V) inorgánico; por ejemplo,  $H_3AsO_4$ ,  $H_2AsO_4^-$ ,  $HAsO_4^{2-}$  y/o  $AsO_4^{3-}$ ) seguida de precipitación, coprecipitación y finalmente y finalmente filtración. Excepto establecido en otra parte, en esta propuesta las abreviaciones As(III) y As(V) solo se refieren a arsénico inorgánico trivalente y pentavalente, respectivamente.

La distribución y concentraciones de arsénico en aguas superficiales y subterráneas están principalmente ligadas a las características mineralógicas, químicas y físicas de los suelos, sedimentos y rocas en contacto con estas aguas. Teniendo en cuenta que la contaminación con arsénico puede originarse de materiales geológicos, la remediación de estos materiales es en muchos casos necesaria para reducir las concentraciones de arsénico en las aguas asociadas.

Los métodos para el tratamiento de arsénico en aguas pueden ser divididos en una variedad de amplias categorías, las cuales son denominadas después del proceso que es principalmente responsable por la remoción del contaminante. Estas categorías incluyen la sorción, el intercambio iónico, precipitación/coprecipitación, varias técnicas de separación (incluyendo: filtración, membranas y métodos magnéticos), método biológicos y remediación natural. Las técnicas de tratamiento de aguas no funcionarán en todas estas situaciones. La efectividad de una dada tecnología depende de los tipos y de las concentraciones de las especies de arsénico, del pH, la presencia de otras especies disueltas (tales como calcio, fosfato ( $PO_4^{3-}$ ), o contaminantes orgánicos, los cuales pueden reforzar o interferir con la

tecnología de tratamiento), del volumen de agua que requiere de tratamiento, costos y de los valores de las normas para el arsénico a la salida del tratamiento (que es, cuando el agua debe ser producida para el consumo humano o simplemente cumpla los estándares de descarga o lanzamiento, los cuales en ocasiones no es tan restrictivo [3].

Múltiples tecnologías (tales como peroxidación, coprecipitación y filtrado) son muchas veces requeridas para atender los objetivos del tratamiento. La Agencia Ambiental Norteamericana (2002) proporciona una revisión de varias tecnologías *ex situ* como la precipitación/coprecipitación, sorción, intercambio iónico y filtración para la remoción de arsénico de aguas subterráneas. Discusiones detalladas incluyen los costos, requerimientos operacionales, confiabilidad, capacidad de cumplimiento del nuevo estándar de 10 µg/l de arsénico para agua potable (nivel máximo para el contaminante, MCL) y cualquier paso de pretratamiento. Otro reporte (US EPA 2002) incluye revisiones de tecnologías *in situ* para el tratamiento de arsénico en aguas, en suelos, sedimentos y residuos sólidos.

El As(V) inorgánico es normalmente es el predominante en aguas superficiales aireadas. En dependencia de las condiciones redox (oxidación-reducción) y de la actividad biológica, las aguas subterráneas, las aguas subterráneas pueden contener As(V) y/o cantidades de formas de As(III) más tóxico (US EPA 2002). Considerando que muchas aguas residuales y la vasta mayoría de las aguas superficiales tienen valores de pH inferiores a 9, cualquier cantidad de As(III) disuelto en estas debe primariamente existir como  $H_3AsO_3^0$ .

En la mayoría de los casos, la falta de una carga en las especies de  $H_3AsO_3$  hace al As(III) difícil de remover de las aguas mediante tecnologías de sorción e intercambio iónico. Con el objetivo de tratar efectivamente estas aguas, el As(III) es normalmente oxidado a As(V) previo al tratamiento. El As(V) mayormente existe como oxianiones  $H_2AsO_4^-$  y  $HA_2O_4^{2-}$  en aguas con pH 4-9. Las cargas sobre las especies oxianiónicas de As(V) permiten a estas ser removidas de la mayoría de las aguas mediante sorción, intercambio iónico o precipitación/coprecipitación [4].

La especiación como procedimiento consiste en la identificación y cuantificación de las diversas formas químicas definidas de un determinado elemento presentes en muestras analíticas. Esta exige una aproximación multipaso que incluye típicamente muestreo, pre-tratamiento y análisis instrumental. Su principal objetivo consiste en definir la toxicidad de las especies y su actividad biológica debida a la diversidad de elementos que pueden existir en varias formas químicas con efectos diferentes o contrastantes.

Dentro del conjunto de técnicas de análisis de cromo existentes se encuentran procedimientos que permiten la determinación simultanea de Cr(III) y Cr(VI), así como métodos de separación y detección de una de estas formas químicas principales combinada con la determinación de cromo total. Comúnmente la especiación de cromo involucra la diferenciación entre los compuestos de Cr(VI) y Cr(III), ligando esta última a complejantes orgánicos (complejometría) o derivatización (cromatografía).

En general existen dos métodos básicos de especiación de cromo: el método “*off-line*” (discontinuo) y el método “*on-line*” (continuo o en flujo) [1]. En el primero, la separación y pre-concentración de una de las especies es efectuada antes de la inserción de la muestra en el instrumento de detección.

La espectrometría de absorción atómica con generación de hidruro con horno de grafito (GFAAS) es uno de los métodos más ampliamente usados para la especiación de arsénico debido a su alta sensibilidad, bajo límite de detección y su alta selectividad. La espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros acoplada al análisis por inyección en flujo ha sido también usada para la especiación de arsénico en muestras de agua, orina y en cabello digerido, uñas y piel. Otros reportes sobre la especiación de arsénico usando horno de grafito están disponibles en la literatura. En la literatura aparece descrito un microprocesador generador de hidruros basado en un sistema de análisis por inyección en flujo (FIAS) para fácil y rápida experimentación. La especiación de arsénico mediante intercambio iónico seguido de detección mediante espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) ha sido también reportada [5].

#### *Transformaciones químicas y pre-concentración del analito: sistema FIA*

Los sistemas de análisis por inyección en flujo (FIA) poseen gran potencial en la resolución de una amplia variedad de problemas analíticos. Estos sistemas de pre-tratamiento ofrecen ventajas en el análisis de una amplia variedad de muestras líquidas. El acoplamiento de estos sistemas de pre-tratamiento de las muestras con micro-columna de pre-concentración a una detección ultravioleta-visible (UV-Vis) está recibiendo creciente atención.

Con la finalidad de la pre-concentración y separación de especies aniónicas de interés contenidas en muestras de agua, las zeolitas modificadas con surfactante (SMZ) mostraron ser materiales alternativos en los campos de la química analítica y la ingeniería ambiental [6]. Los minerales de zeolitas con estructuras aniónicas poseen fuerte afinidad por sales de amonio cuaternario (QAS's), las cuales permiten a estas moléculas crear modificaciones superficiales.

Estudios sobre la absorción de contaminantes con una zeolita modificada con bromuro hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br) indicaron que la SMZ no posee capacidad para adsorber compuestos orgánicos no aniónicos, pero sí para retener especies oxianiónicas inorgánicas de cromo, arsénico y selenio [7]. La adsorción de oxianiones por las SMZs fue

atribuida a la formación de un complejo anión-superficie modificada [8]. Así, la capacidad de adsorción mostrada por este tipo de adsorbente será explorada en la separación de especies de Cr y As contenidas en aguas naturales, previa a sus determinaciones mediante espectrofotometría en el ultravioleta-visible (UV-Vis).

#### *Justificación*

El monitoreo de las cantidades Cr(VI) y As(V), y de los niveles totales de estos elementos en agua potable, descartes líquidos de plantas de tratamiento de aguas residuales y cuerpos de agua naturales reviste gran importancia en el control de la calidad de las aguas naturales destinadas al consumo humano, animal, de cultivos y de ecosistemas acuáticos. La presencia de estos elementos, potencialmente tóxicos es, de esta forma, responsable por efectos adversos en humanos, medio ambiente y terminan ejerciendo efectos sobre la salud pública y la economía.

¿Es importante la detección y especiación de Cr y As en aguas?

1. Gran uso y descarte de especies de Cr(VI) y As(V) en industrias minero-metalúrgica, electrónica, pigmentos, agricultura, madera, médica, etc.
2. Alta probabilidad de presencia de especies de Cr y As en aguas superficiales de tierras bajas y subterráneas.
3. Alta toxicidad en humanos: Cr:  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , Cr(III), carcinogénicas y mutagénicas, 0.05 ppm como nivel máximo en agua potable (WQA, Canadá; EPA, EEUU); As:  $\text{HAsO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , As(III), 10 ppb como nivel máximo permisible en agua potable,  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  como nivel máximo permisible para agua embotellada [9].
4. La investigación ejerce impacto sobre la salud pública, la sociedad, la economía y el medio ambiente.

La gran demanda actual de métodos de control de especies contenidas en aguas naturales, consecuencia de la creciente exigencia de las regulaciones ambientales y de salud mundiales encuentra en la técnica de detección de especies oxianiónicas de elementos tóxicos (Cr y As) una alternativa precisa, con bajos límites de detección y poco costosa de respuesta a este problema.

La especiación y pre-concentración (FIA) y la determinación (UV-Vis) de cromo y arsénico en sus formas oxidadas permitirá determinar el límite de detección para estos elementos prescindiendo del uso de quelatantes orgánicos, evitando así la interferencia de otros cationes, generalmente presentes en muestras reales y sin la necesidad de uso de detecciones mucho más caras en equipos tales como los de cromatografía líquida de alta resolución (HPLC), espectrometría de masa (MS) y espectrofotometría de plasma inductivamente acoplado (ICP).

### **3.4 Objetivos**

#### *Objetivo General*

Determinación y especiación de Cr y As en aguas naturales para el consumo humano y de descartes industriales. Pre-concentración en sistema FIA con micro-columna acoplada y detección espectrofotométrica en el UV-Vis (Fase I). Validación del método mediante FAAS (Fase II).

#### *Objetivos específicos*

##### *Fase I*

1. Determinación de las condiciones experimentales para la detección espectrofotométrica (UV-Vis) de las especies oxianiónicas de Cr y As.
2. Optimización de las condiciones de oxidación de Cr(III) y As(III), pre-concentración de Cr(VI) y As(V), elución en flujo (FIA) de las formas oxidadas de Cr y As y su detección espectrofotométrica en UV-Vis.
3. Control de calidad: LD, LDQ, recobrado; análisis estadístico sobre los datos: ANOVA, MANOVA, PCA para aguas de diferentes fuentes.

##### *Fase II*

4. Validación del método mediante FAAS: determinación de las concentraciones totales de Cr y As:  $\text{C(M)}$ , FASS =  $\text{C(M)}_{\text{ox}}$ , UV-Vis, M: elemento: Cr, As; ox: oxidación.

Desarrollo de un sistema de trabajo FIA-UV-Vis aplicable al control de la calidad de procesos de potabilización de aguas, calidad de aguas en sistemas naturales y calidad de aguas de descartes industriales en estos elementos.

### **3.5 Materiales y métodos**

#### *Instrumentos de medida*

En la Fase I de la propuesta, se requerirá de un sistema de inyección en flujo (FIA) usado en la separación de las muestras (oxidación, pre-concentración y elución), conectado a través de tubos de politetrafluoretileno (PTFE) de

0,76 mm i.d., estructurado por las siguientes partes: una bomba peristáltica Wilson Miniplus-3, cuatro válvulas selectoras de tres vías Rheodyne 5301, un inyector Rheodyne 5041, un reactor enrollado (coil) de oxidación (PTFE) de 0.80 m × 0,76 mm enrollado en una vara Perspex y micro-columna Tygon® de 83 mm × 1,75 mm empaquetada con SMZ 20-30 Mesh, fijada por los extremos con algodón o fibra de vidrio. Esta será conectada al sistema mediante tubos PTFE de 0.76 mm i.d. conectados por los extremos a dos tubos Tygon de 10 mm × 0,6 mm i.d. La detección de las especies oxianiónicas de Cr y As se realizará mediante un espectrofotómetro UV-Vis Ultrospec® 2100 *pro* para la determinación directa de Cr(VI) ( $\lambda = 270$  nm), As ( $\lambda = 617$  nm; método Rodamina B) y Cr(VI) + As(V) ( $\lambda = 270$ -400 nm).

En la Fase II de la propuesta, la validación del acoplamiento FIA-UV-Vis se realizará mediante espectrometría de absorción atómica usando un espectrómetro de absorción atómica Varian AA240 FS AAS equipado con lámparas de cátodo hueco (HCL) para la determinación de Cr (FAAS) y As (GFAAS).

#### *Reactivos, soluciones y materiales*

Todos los reactivos usados serán de grado analítico (PA ACS) de marca reconocida y las soluciones serán preparadas con agua deionizada (d.i.), degasificadas, filtradas y guardadas bajo atmósfera inerte de nitrógeno. La solución estándar de Cr(VI) 1000 mg l<sup>-1</sup> será preparada mediante disolución de 2.8288 g de K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> con agua deionizada con subsiguiente disolución cuantitativa hasta volumen final de 1 litro. La solución estándar de Cr(III) 1000 mg l<sup>-1</sup> será preparada mediante disolución hasta 1 litro con agua d.i. de 5.1123 g de CrCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O. Soluciones de Cr(III) en el intervalo de concentraciones de 0.5-30 mg l<sup>-1</sup> y de Cr(VI) de 0.1-25 mg l<sup>-1</sup> serán preparadas a partir de las soluciones patrón de 1000 mg l<sup>-1</sup> en estos elementos.

Tampones: (1) Solución Clark-Lubs pH 2.0: mezcla de 88.1 ml de KCl 0.2 M con 11.9 ml de HCl 0.2 M e dilución hasta 200 ml con agua d.i.; (2) Solución NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl de pH 9. Solución estándar 1000 mg l<sup>-1</sup> de As(V) será preparada mediante disolución de 0.1320 g As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en una mezcla de 50 ml de agua deionizada calidad reactivo y 1 ml de hidróxido de amonio concentrado. Calentar levemente para disolver. Enfriar y acidificar la solución con 2 ml de HNO<sub>3</sub>. Diluir a 100 ml con agua deionizada grado reactivo. El reactivo oxidante (Ce(IV) 0.025-0.25 g l<sup>-1</sup>) será preparado a partir de volúmenes apropiados de solución de Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 0.25 N diluidas en solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.20 mol l<sup>-1</sup>. Una solución 0.066 mol l<sup>-1</sup> de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (HDTMA-Br, ≥ 99%) usada en la preparación del adsorbente (SMZ). Los eluentes para el Cr(VI) y As(VII) serán: (1) soluciones 0.5-1,0 mol l<sup>-1</sup> de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> a pH 9 en solución tampón NH<sub>3</sub>/NH<sub>4</sub>Cl; (2) solución de NH<sub>4</sub>OH 0.5 mol l<sup>-1</sup>. La preparación de la SMZ será hecha mediante mezcla, en frasco de polietileno, de 60 g de clinoptilolita previamente purificada y activada con 200 ml de solución 0.066 mol l<sup>-1</sup> de HDTMA-Br seguido de agitación durante 8 horas a 25 °C, lavado con dos porciones de 200 ml de agua d.i. y secado al aire. La estabilidad química de la SMZ preparada a partir de clinoptilolita *no* activada fue estudiada por Li *et al.* [10].

#### *Preparación de las muestras*

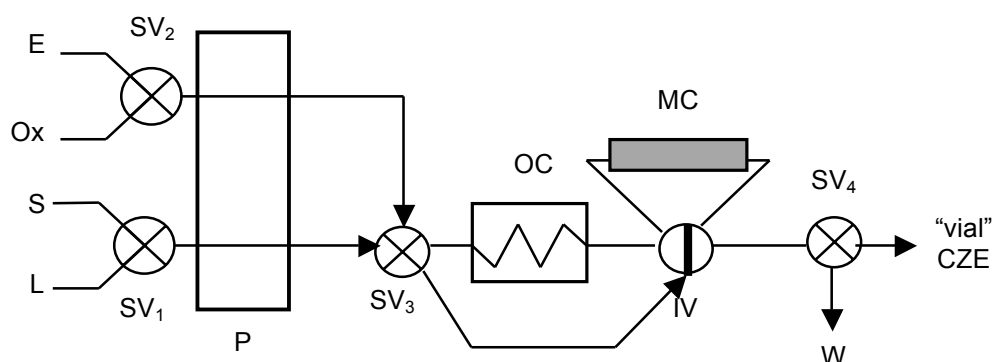
En el estudio de oxidación, adsorción y elución de cromo y arsénico, las muestras sintéticas serán: (1) mezclas de cantidades apropiadas de Cr(VI) y/o As(V) de 0-50 mg l<sup>-1</sup> con soluciones de concentración 10 mg l<sup>-1</sup> de Cr(III) o As(V) diluidas en tampón Clark-Lubs de pH 2.0; (2) soluciones de referencia certificadas (CRS) para cromo y arsénico fornecida por laboratorios especializados. Las muestras reales tomadas de diferentes fuentes de aguas naturales serán caracterizadas por las especies de cromo y arsénico sin dilución previa.

#### *Sistema continuo de oxidación y pre-concentración/elución*

El esquema ("manifold") del sistema FI aparece representado en la Fig. 3. Todos los reactivos y muestras serán arrastrados por la bomba peristáltica *P*. Este sistema operará en tres modos principales: (1) Determinación de Cr y As totales: oxidación-pre-concentración-elución. En este modo, volúmenes apropiados de la muestra *S* y del oxidante *Ox* serán introducidos secuencialmente en el sistema a través de las válvulas *SV*<sub>1</sub>, *SV*<sub>2</sub> y *SV*<sub>3</sub>, las cuales serán posicionadas de forma de permitir el paso de la mezcla reactiva por el "coil" de oxidación *OC*. Los productos de reacción de las muestras serán posteriormente introducidos en la micro-columna *MC*, donde ocurrirá la adsorción de las especies oxidadas de Cr y/o As, a través de la válvula de inyección *IV* en la posición de carga, siendo, al mismo tiempo, descartado el resto de las especies no adsorbidas por la salida *W*, a través de la válvula selectora *SV*<sub>4</sub>. Los analitos retenidos en la micro-columna serán seguidamente eluidos mediante la introducción en el sistema de un volumen apropiado de eluyente *E* a través de las válvulas *SV*<sub>2</sub> e *SV*<sub>3</sub> e inyectado en la micro-columna *MC* a través de la válvula *IV*, en el sentido opuesto de la pre-concentración. La fracción que contiene los analitos eluidos será transportada a frascos portadores de muestras ("vial") por la salida *CZE* (UV-Vis) mediante la válvula *SV*<sub>4</sub>. (2) Determinación de Cr(VI) y/o As(V); pre-concentración-elución. En este modo de operación, un volumen apropiado de la muestra *S* es introducido en el sistema a través de las válvulas *SV*<sub>1</sub> e *SV*<sub>3</sub> y seguidamente inyectado en la micro-columna *MC* mediante la válvula *SV*<sub>3</sub>

y el inyector IV en la posición de carga. En esta operación, el resto de las especies no adsorbidas será descartado por la salida W, a través de la llave SV<sub>4</sub>. Los analitos adsorbidos en la micro-columna MC serán entonces eluidos como descrito en el modo (1) y los eluatos, colectados por la salida CZE (UV-Vis), a través de la válvula SV<sub>4</sub>. (3) Determinación de Cr y/o As totales sin pre-concentración para muestras cuyos niveles para estos elementos esté en el orden de los mg l<sup>-1</sup>. En este modo de operación la preparación de las muestras será idéntica al procedimiento (1), pero usando el reactivo L para el paso de los líquidos mediante las válvulas SV<sub>1</sub> y SV<sub>3</sub> posicionadas de forma de permitir el arrastre de la mezcla S + Ox a través del "coil" OC. En este modo, el inyector IV será posicionado impidiendo el paso de los productos de reacción a través de la micro-columna MC.

Posteriormente a cada operación de oxidación, adsorción y elución de las muestras, un volumen apropiado de solución transportadora L de pH 2.0 será pasado a través de la micro-columna y descartado por la salida W para eliminar especies ocluidas en los espacios entre las partículas del adsorbente empaquetado.



Sistema FI usado para la oxidación, pre-concentración y elución de especies de Cr y As.

### Forma de análisis de los resultados

#### Sistema FIA

El criterio de optimización del conjunto de variables del sistema FI será la mejor correlación ( $R^2$ ) entre las concentraciones de Cr(VI), As(V) y de Cr y As totales en muestras ( $10 \leq n \leq 20$ ; 0-50  $\mu\text{g l}^{-1}$  de Cr y As) analizados mediante espectrofotometría UV-Vis antes y a la salida de la micro-columna en los tres modos de operación del sistema FIA. Estos datos serán usados en la evaluación de la eficiencia de oxidación y en la comparación del factor de pre-concentración teórico y práctico.

La precisión en la pre-concentración será interpretada como el desvío estándar (RSD, %) en la medida de Cr y As totales en muestras de agua 0-50  $\mu\text{g l}^{-1}$ . La exactitud de la medida de la concentración a la salida (W) de la micro-columna (desvío estándar medio,  $\pm\text{SD}$ ,  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) será estimada a través de medidas ( $n \geq 3$ ) hechas en muestras de concentraciones conocidas (10  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) de Cr y As totales.

En el sistema FIA, las fuentes de interferencias en la determinación de Cr(VI) y As(V) pueden ser de tres tipos principales: (1) especies que reducen el Cr(VI) y/o As(V); (2) especies aniónicas que pueden sustituir el Cr(VI) y/o el As(V) del adsorbente durante el proceso de pre-concentración; (3) especies con tiempos de retención similares a las especies de interés. El primer tipo de interferencia puede ser debido al carácter redox del eluyente. El efecto del segundo tipo depende de la selectividad de la SMZ por aniones más comunes como el Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, etc. Esta afinidad fue estudiada por Li *et al.* [11].

### 3.6 Bibliografía

1. KOTAŚ, J. & STASICKA, Z. Chromium occurrence in the environment and methods of its speciation. *Environ. Poll.* 107, p. 263-283, 1997.
2. ANDERSON, R.A. Essentially of chromium in humans. *Sci. Tot. Environ.*, 86, p. 75-81, 1989.

3. Leist, Casey and Caridi, 2000, 130–131; Chen *et al.*, 1999; Newcombe, Hart and Moller, 2006; Sahai *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2007.
4. Waste Treatment and Remediation Technologies for Arsenic KEVIN R. HENKE *University of Kentucky Center for Applied Energy Research* Arsenic Edited by Kevin R. Henke © 2009 John Wiley & Sons, Ltd. ISBN: 978-0-470-02758-5.
5. Adsorption of arsenic species from water using activated siderite–hematite column filters, Huaming Guo, Doris Stuben, Zsolt Berner, Utz Kramar, *Journal of Hazardous Materials* 151 (2008) 628–635.
6. A. I. Pérez Cordovés, M. Granda, J. C. Torres, G. Pina Luis, J. A. García, M. E. Díaz, Characterization of the binding site affinity distribution of a surfactant-modified clinoptilolite, *Microporous and Mesoporous Materials* 109 (2008) 38–48.
7. BAKER, D.R. *Capillary Electrophoresis*. John Wiley & Sons, Inc.: New York, 1995.
8. SEMENOVA, O.P.; TIMERBAEV, A.R.; GAGSTAEDTER, R.; BONN, G.K. *J. High. Resol. Chromatogr.* 19, p. 177, 1996.
9. Lawmakers Urge FDA to Act on Arsenic Standards, IARC: Group 1).
10. CASTILHOS JR, A.B. *BIO –Ver. Brás. De San. e Meio Amb.*, p. 57-60, 1988.
11. LI, Z.; BOWMAN, R.S. Counter-ion effects on the sorption of cationic surfactant and chromate on natural clinoptilolite. *Environ. Sci. Technol.* 31 (8), p. 2407-2412, 1997.

### 3.1 Cronograma general: relacione como Diagrama de Gantt.

| ETAPAS                                                                                                 | TIEMPO (#<br>meses) |   |   |   |   |   |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---|---|---|---|---|
|                                                                                                        | 2                   | 2 | 2 | 3 | 1 | 1 |
| 1. Revisión del estado del arte en cuanto a las técnicas y metodologías                                | x                   | x | x | x | x | x |
| 2. Optimización de las condiciones de oxidación, pre-concentración, elución en flujo de Cr(VI) y As(V) | x                   | x |   |   |   |   |
| 3. Reactivos, materiales y equipos                                                                     | x                   | x | x |   |   |   |
| 4. Colecta, preparación y acondicionamiento de las muestras                                            | x                   | x | x |   |   |   |
| 5. Montaje y ajuste del sistema FIA-UV-Vis                                                             |                     | x | x |   |   |   |
| 6. Optimización de las variables FIA y detección UV-Vis                                                |                     |   | x | x |   |   |
| 7. Análisis, colecta y cómputo de los datos experimentales                                             |                     |   | x | x |   |   |

|                                                                                                               |   |   |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|---|
| 8. Comparación de los resultados FIA-UV-Vis con FAAS en las condiciones óptimas de medida*                    | x | x |
| 9. Análisis global. Conclusiones y recomendaciones                                                            | x | x |
| 10. Preparación de documento final y publicación de resultados/propuesta de patente (SMZ-Oxianiones tóxicos). |   | x |

## 4.2 PRESUPUESTO

**Tabla 4.2.1 Presupuesto global de la propuesta por fuentes de financiación (en miles de \$)**

| RUBROS FINANCIABLES      | FUENTES       |               | TOTAL         |
|--------------------------|---------------|---------------|---------------|
|                          | FODEIN        | Contrapartida |               |
| PERSONAL                 | 0             | 33.000        | 33.000        |
| EQUIPOS                  | 19.000        | 0             | 19.000        |
| SOFTWARE                 | 0             | 0             | 0             |
| MATERIALES               | 0             | 500           | 500           |
| SALIDAS DE CAMPO         | 1.000         | 0             | 1.000         |
| MATERIAL BIBLIOGRÁFICO   | 0             | 0             | 0             |
| PUBLICACIONES Y PATENTES | 0             | 0             | 0             |
| SERVICIOS TÉCNICOS       | 0             | 0             | 0             |
| VIAJES                   | 0             | 0             | 0             |
| <b>TOTAL</b>             | <b>20.000</b> | <b>33.500</b> | <b>53.500</b> |

**Tabla 4.2 Descripción de los gastos de personal (en miles de \$).**

| Investigador               | Formación Académica | Función Dentro Del Proyecto | Dedicación Horas / Semana | Recursos |               | Total  |
|----------------------------|---------------------|-----------------------------|---------------------------|----------|---------------|--------|
|                            |                     |                             |                           | FODEIN   | Contrapartida |        |
| Juan Carlos Torres         | Doctorado           | Investigador principal      | 20                        |          | 23.299        | 23.299 |
| Francois Herrera Jacquelin | Maestría            | Coinvestigador              | 10                        |          | 9.701         | 9.701  |
| <b>TOTAL</b>               |                     |                             |                           | 0,00     | 33.000        | 33.000 |

**Tabla 4.2.3 Descripción de los equipos que se planea adquirir (en miles de \$).**

| Equipo                                    | Justificación                                           | Recursos |               | Total  |
|-------------------------------------------|---------------------------------------------------------|----------|---------------|--------|
|                                           |                                                         | FODEIN   | Contrapartida |        |
| Espectrofotómetro de ultravioleta visible | Detección de los oxianiones                             | 9.263    | 0             | 9.263  |
| Sistema FIA                               | Oxidación, precincentración y elusión de los oxianiones | 9.738    | 0             | 9.738  |
| <b>TOTAL</b>                              |                                                         | 19.000   | 0             | 19.000 |

**Tabla 4.2.4 Descripción y cuantificación de los equipos de uso propio (en miles de \$)**

| EQUIPO                   | VALOR |
|--------------------------|-------|
| Nevera                   | 100   |
| Centrífuga               | 100   |
| Plancha de calentamiento | 150   |
| <b>TOTAL</b>             | 350   |

**Tabla 4.2.5 Descripción del software que se planea adquirir (en miles de \$).**

| SOFTWARE     | JUSTIFICACIÓN | RECURSOS |               | TOTAL |
|--------------|---------------|----------|---------------|-------|
|              |               | FODEIN   | Contrapartida |       |
|              |               | 0        | 0             | 0     |
| <b>TOTAL</b> |               | 0        | 0             | 0     |

**Tabla 4.2.6 Descripción y justificación de los viajes (en miles de \$)**

| Lugar /No. De viajes | Justificación** | Pasajes (\$) | Estadía (\$) | Total días | Recursos |               | TOTAL |
|----------------------|-----------------|--------------|--------------|------------|----------|---------------|-------|
|                      |                 |              |              |            | FODEIN   | Contrapartida |       |
|                      |                 |              |              |            | 0        | 0             |       |
| <b>TOTAL</b>         |                 |              |              |            | 0        | 0             |       |

**Tabla 4.2.7 Valoración salidas de campo (en miles de \$)**

| Ítem         | Costo unitario | #  | Recursos |               | TOTAL |
|--------------|----------------|----|----------|---------------|-------|
|              |                |    | FODEIN   | Contrapartida |       |
|              | 100            | 10 | 1.000    | 0             | 1.000 |
| <b>TOTAL</b> |                |    | 1.000    | 0             | 1.000 |

**Tabla 4.2.8 Materiales y suministros (en miles de \$)**

| Materiales*  | Justificación            | Valor | Recursos |               | TOTAL |
|--------------|--------------------------|-------|----------|---------------|-------|
|              |                          |       | FODEIN   | Contrapartida |       |
| Vidriería    | Preparación de reactivos | 1.000 | 0        | 500           | 500   |
| <b>TOTAL</b> |                          |       | 0        | 500           | 500   |

**Tabla 4.2.9 Bibliografía (en miles de \$)**

| Ítem         | Justificación | Valor | Recursos |               | TOTAL |
|--------------|---------------|-------|----------|---------------|-------|
|              |               |       | FODEIN   | Contrapartida |       |
|              |               |       | 0        | 0             | 0     |
| <b>TOTAL</b> |               |       | 0        | 0             | 0     |

**Tabla 4.2.10 Servicios Técnicos (en miles de \$)**

| Tipo de servicio | Justificación | Valor | Recursos |               | TOTAL |
|------------------|---------------|-------|----------|---------------|-------|
|                  |               |       | FODEIN   | Contrapartida |       |
|                  |               |       | 0        | 0             | 0     |
| <b>TOTAL</b>     |               |       | 0        | 0             | 0     |

| Publicaciones y patentes | Justificación | Valor | Recursos |               | TOTAL |
|--------------------------|---------------|-------|----------|---------------|-------|
|                          |               |       | FODEIN   | Contrapartida |       |
|                          |               |       | 0        | 0             | 0     |
| <b>TOTAL</b>             |               |       | 0        | 0             | 0     |

4.3 Hojas de vida: según Formato CVLAC:

4.4 Resultados y productos esperados con sus potenciales beneficiarios: deben ser coherentes con los objetivos específicos y con la metodología planteada. Los resultados/productos pueden clasificarse en tres categorías:

- A. Relacionados con la generación de conocimiento y/o nuevos desarrollos tecnológicos:
- B. Incluye resultados/productos que corresponden a nuevo conocimiento científico o tecnológico o a nuevos desarrollos o adaptaciones de tecnología que puedan verificarse a través de publicaciones científicas, productos o procesos tecnológicos, patentes, normas, mapas, bases de datos, colecciones de referencia, secuencias de macromoléculas en bases de datos de referencia, registros de nuevas variedades vegetales, etc.
- C. Conducentes al fortalecimiento de la capacidad científica: Incluye resultados/productos tales como formación de recurso humano, realización de cursos relacionados con las temáticas de los proyectos (deberá anexarse documentación soporte que certifique su realización), formación y consolidación de redes de investigación (anexar documentación de soporte y verificación) y la construcción de cooperación científica internacional (anexar documentación de soporte y verificación).
- D. Dirigidos a la apropiación social del conocimiento: Incluye aquellos resultados/productos que son estrategias o medios para divulgar o transferir el conocimiento o tecnologías generadas en el proyecto a los beneficiarios potenciales y a la sociedad en general. Incluye tanto las acciones conjuntas entre investigadores y beneficiarios como artículos o libros divulgativos, cartillas, videos, programas de radio, presentación de ponencias en eventos, entre otros.

Para cada resultado/producto identifique en los cuadros a continuación: (Ej. publicaciones, patentes, registros, videos, certificaciones, etc.), instituciones, gremios y comunidades beneficiarias, nacionales o internacionales, que podrán utilizar los resultados de la investigación para el desarrollo de sus objetivos, políticas, planes o programas:

**Tabla 4.4.1 Generación de nuevo conocimiento**

| Resultado/Producto esperado                                                         | Beneficiario                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Publicación de artículos científicos en revistas indexadas A1 categoría COLCIENCIAS | Comunidad científica                      |
| Confección de propuesta de registro de patente de interés para la industria         | Comunidad científica, comunidad académica |

**Tabla 4.4.2 Fortalecimiento de la comunidad científica**

| Resultado/Producto esperado                                                                                           | Beneficiario         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Seminarios, conferencias científicas                                                                                  | Comunidad científica |
| Fortalecimiento de la maestría en Tecnologías Limpias de la Facultad de Ingeniería Ambiental Universidad Santo Tomás. | Comunidad académica  |

**Tabla 4.4.3 Apropiación social del conocimiento**

| Resultado/Producto esperado                                                                                                                                                                   | Beneficiario         |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------|
| Propuesta de sistema de control de calidad de agua potable, aguas residuales industriales y cuerpos de aguas superficiales y subterráneos en relación a especies tóxicas de cromo y arsénico. | Comunidad en general |
| Impacto en la normatividad colombiana para el cromo y el arsénico en agua potable, de lanzamiento en cuerpos de agua y de la calidad de aguas naturales.                                      | Comunidad en general |
|                                                                                                                                                                                               |                      |

#### Impactos esperados a partir del uso de los resultados:

Los impactos esperados son una descripción de la posible incidencia del uso de los resultados del proyecto en función de la solución de los asuntos o problemas estratégicos, nacionales o globales, abordados. Generalmente se logran como resultado de la aplicación de los conocimientos o tecnologías generadas a través del desarrollo de una o varias líneas de investigación en las cuales se inscribe el proyecto. Los impactos se pueden agrupar en las siguientes categorías: sociales, económicos, ambientales, de productividad y competitividad. Para cada uno de los impactos esperados se deben identificar indicadores cualitativos o cuantitativos verificables así:

**Tabla 4.4.4 Impactos esperados:**

| Impacto esperado                                                                                                                                          | Plazo después de finalizado el proyecto:<br>corto, mediano, largo | Supuestos |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|-----------|
| Efecto sobre la normatividad colombiana en los parámetros como y arsénico en las aguas de consumo humano y para lanzamiento en cuerpos de agua naturales. | Largo plazo                                                       |           |
| Impacto sobre el control de calidad del agua potable a la salida de instalaciones de potabilización de agua y agua subterránea embotellada.               | Largo                                                             |           |

Los supuestos indican los acontecimientos, las condiciones o las decisiones, necesarios para que se logre el impacto esperado.