



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

## Detección colorimétrica de cobre mediante un microsistema de flujo continuo basado en la tecnología LTCC

Olga Natalia Bustos López<sup>1\*</sup>, Francisco Valdés Perezgasga<sup>2</sup>, Héctor A. Moreno Casillas<sup>2</sup>, José Antonio Martínez Villalba<sup>1</sup>.

1 Universidad Iberoamericana Torreón, Calzada Iberoamericana 2255 Col. Ejido la Unión, Torreón Coahuila 27420

2 Instituto Tecnológico de la Laguna, Cuauhtémoc y Revolución s/n, Torreón Coahuila, México 27000

\*Autor, e-mail address: bustosolga@yahoo.com.mx

### Resumen

El objetivo principal de esta investigación es la detección colorimétrica de cobre, continua y en tiempo real en disoluciones acuosas, mediante metodologías utilizadas en sistemas de análisis discontinuos, para su posterior miniaturización utilizando microsistemas creados con la tecnología LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics). Para la detección colorimétrica se dispuso como foto-emisor un LED (Diodo emisor de luz) color verde con longitud de onda a 540 nm, la luz incidente en el dispositivo cerámico recorre un camino óptico de 2 mm, y se transmite mediante una fibra óptica hacia el foto-transductor HFBR-2526Z que convierte la variable física a un voltaje proporcional; una circuitería de acondicionamiento de señal permite la adecuación del voltaje de dicho sensor hacia la tarjeta de adquisición de datos National Instruments NI-USB6341. Los resultados obtenidos a partir del reactivo Nitroso-R-sal para la detección de cobre en flujo continuo, han sido favorables para concentraciones entre 200mg l<sup>-1</sup> y 500 mg l<sup>-1</sup>, los resultados son comparados con un espectrofotómetro convencional.

### Abstract



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

The aim of this research is the colorimetric detection of copper in real time and in continuous flow for aqueous solutions, by introducing changes in conventional methodologies used for discontinuous analysis, and its subsequent miniaturization using microsystems manufactured with Low Temperature Co-Fired Ceramics (LTCC) technology. A green color LED was used as a photo emitter; the incident light passes a 2 mm optical path, through the ceramic device, and is transmitted by optical fiber into the photo-transducer HFBR -2526Z that converts the physical variable to a proportional voltage. A signal conditioning circuitry allows adjustment of the voltage, of said sensor, to the data acquisition card NI-USB6341. Reagent nitroso-R-salt (NRS) was used for detection of copper in continuous flow. Results were accurate and suitable for concentrations between 200 and 500 mgL<sup>-1</sup>. Results were compared with those from a conventional spectrophotometer.

**Palabras clave:** colorimetría, flujo continuo, LTCC, Labview, LED

### I. Introducción

En la actualidad las técnicas de detección colorimétricas con sistemas de análisis en flujo continuo han recibido especial atención debido a la amplia gama de aplicación en la Química Analítica por su simplicidad, selectividad y sensibilidad [1]. Estos elementos pueden conjugarse para diseñar sistemas de detección en los cuales se optimicen tiempos de análisis, el número de determinaciones por hora, así también como el límite de detección y la sensibilidad del sistema. El uso de dispositivos fabricados con la tecnología LTCC, (*Low Temperature Cofired Ceramics*), también llamada cerámicas verdes presentan una alternativa para la construcción de micro analizadores que permitan realizar pruebas *in situ* y obtener resultados confiables en tiempo real [2]. En el caso de la monitorización se



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

puede decir que el objetivo principal es la obtención de datos procedentes de sistemas naturales o industriales de forma continua, en el lugar del análisis y en el momento del muestreo [3].

Se han utilizado numerosos reactivos orgánicos para la determinación espectrofotométrica de cobre. El reactivo 1-nitroso-2-nphthol-3,6-disulfonato de sodio (Nitroso-R sal) fue primeramente introducido por Van Klooster (1921)[4], en la determinación de cobalto y subsecuentemente fue usado por varios investigadores para la determinación de cobalto, hierro, cobre y níquel, obteniendo resultados favorables [5,6].

En la industria minera, el cobre, así como otros elementos adquieren importancia, tal es el caso del proceso electrolítico del zinc. El primer paso en el proceso de purificación del zinc es la eliminación de cobre [7]. De aquí se deriva la importancia de monitorear las concentraciones de cobre durante el proceso y para ello se pretende llevar a cabo la detección de cobre utilizando métodos colorimétricos adaptados en flujo continuo para optimizar el tiempo de análisis y este a su vez se refleja en costos a nivel industrial [8,9].

## II. Metodología

Los reactivos se prepararon considerando lo que indica *B. Purachat et al.* [10] donde se utiliza, Nitroso-R-sal (NRS) como reactivo principal, así también se consideró lo propuesto por *Hayashibe et al.* [11]. Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico y para preparar las disoluciones se usó agua bidestilada. Los estándares de Cu de diferentes concentraciones fueron preparadas a partir de una solución stock de  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  (Fluka, Analytical). El reactivo NRS se preparó a



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

solución 0.4% w/v. La solución Buffer fue preparada con una mezcla de citrato de sodio 0.5 M y acetato de sodio 2 M y como portador de la muestra se utilizó ácido sulfúrico 0.25 M. Las pruebas se realizaron utilizando un dispositivo con un recorrido óptico de 2 mm, el caudal de operación fue de 500  $\mu\text{l}/\text{min}$ , con un volumen de inyección de muestra de 250  $\mu\text{l}$ , parámetros determinados experimentalmente, la longitud de onda se estableció en 540 nm debido a que en ese punto la respuesta con el reactivo utilizado fue la más óptima.

La elaboración del dispositivo comienza con el diseño de cada una de las capas, para enseguida continuar con el mecanizado de las mismas (LPKF ProtoMat C100 Hf). Después continúa el proceso de alineación y laminación por termo-compresión (Prensa Hidráulica uniaxial, 100°C) para finalizar con la etapa de sinterizado (rampa de temperatura 20°C-350°C-850°C, Mufla Cole-Parmer Box Furnace CBFL518). La figura 1 muestra el diseño interno de la cerámica utilizada cuyo camino óptico corresponde a 2 mm de longitud, así como el dispositivo final utilizado.

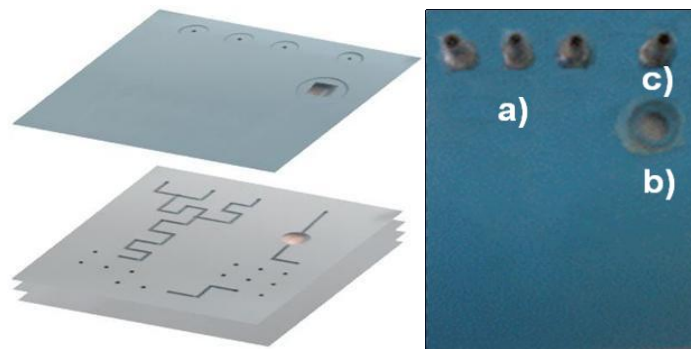


Figura 1. Diseño interno y dispositivo final, dimensiones 5.6 x 4.4 x 2.5 mm, camino óptico 2 mm, a) entradas del sistema, b) ventana de detección óptica, c) salida del sistema.



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

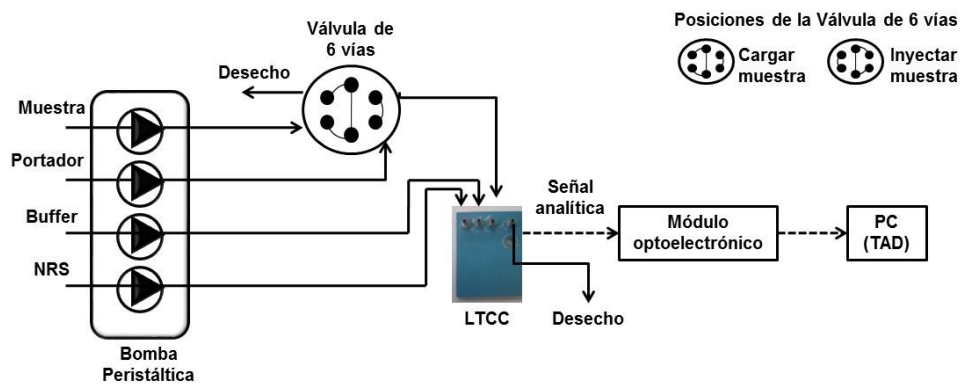
Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

Los diferentes caudales fueron impulsados al dispositivo mediante una bomba peristáltica de cuatro canales, permitiendo generar una línea base sobre la cual se inyectan los patrones de cobre a diferentes concentraciones. La muestra llena un bucle que permite definir un volumen de inyección que posteriormente se inserta al sistema de flujo mediante una válvula de inyección de seis vías, mezclándose con el resto de las soluciones para permitir la reacción y la detección del cobre.

Para implementar el sistema de detección óptico basado en medidas de absorbancia, se empleó un diodo emisor de luz (LED) con una longitud de onda de 540 nm y fibra óptica como medio de transmisión a la placa de control y adquisición. Como elemento detector se utilizó un fotodetector que integra, un fotodiodo y un amplificador de transimpedancia el cual convierte la corriente que entrega el fotodiodo en voltaje. La señal generada por el fotodetector es posteriormente acondicionada mediante circuitería analógica (amplificadores operacionales) con el objeto de que sea una señal apropiada para la tarjeta de adquisición de datos.

En la figura 3 se aprecia el diagrama general del sistema utilizando.



“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

Figura 2. Diagrama general del sistema utilizado.

La figura 3 muestra los diferentes elementos empleados en la detección colorimétrica a) bomba peristáltica y válvula de seis vías, b) adaptación de los elementos del sistema de detección óptico a la celda de detección del analizador LTCC. c) sistema electrónico empleado.

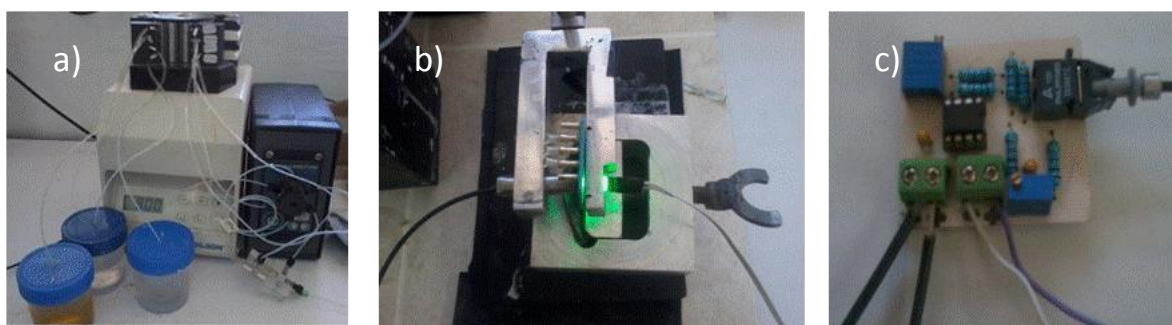


Figura 3. a) Bomba peristáltica y válvula de inyección, b) Elementos del sistema de detección óptico adaptados al dispositivo LTCC, c) Sistema electrónico utilizado.

Las pruebas realizadas se llevaron a cabo por triplicado con el fin de observar la estabilidad del sistema y sobretodo de la reacción que se genera en el dispositivo cerámico.

### III. Resultados

La figura 4 muestra el espectro de absorción del complejo Cu (II)-Nitroso-R-sal.



**“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”**  
Multidisciplinario  
21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

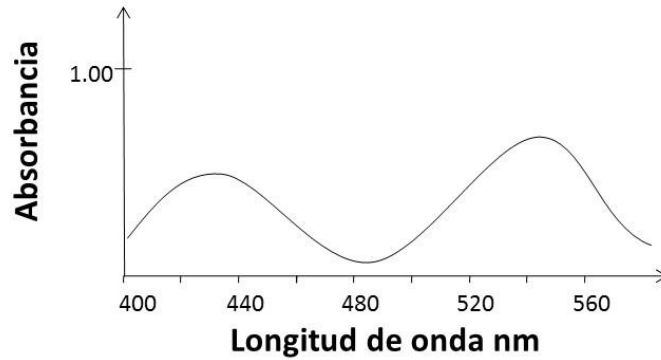


Figura 4. Espectro de absorción del complejo Cu (II)-nitroso-R-salt.

Los resultados obtenidos del sistema en flujo continuo se muestran en la figura 5.

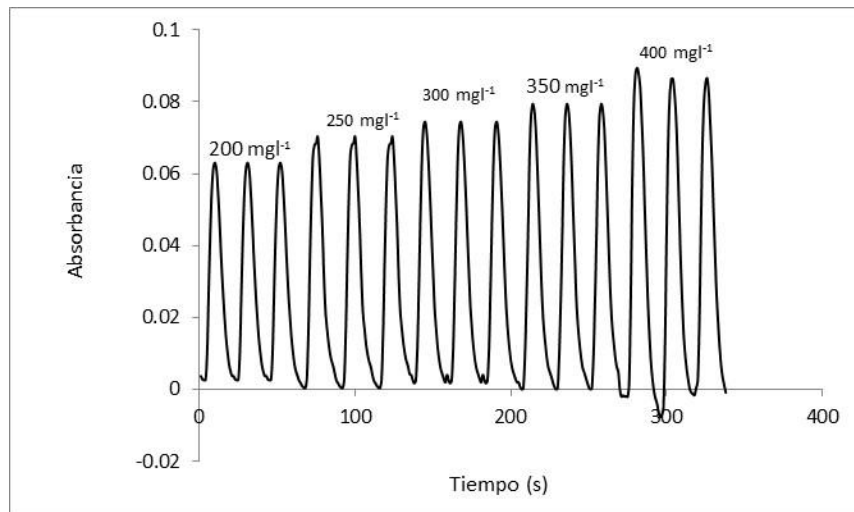
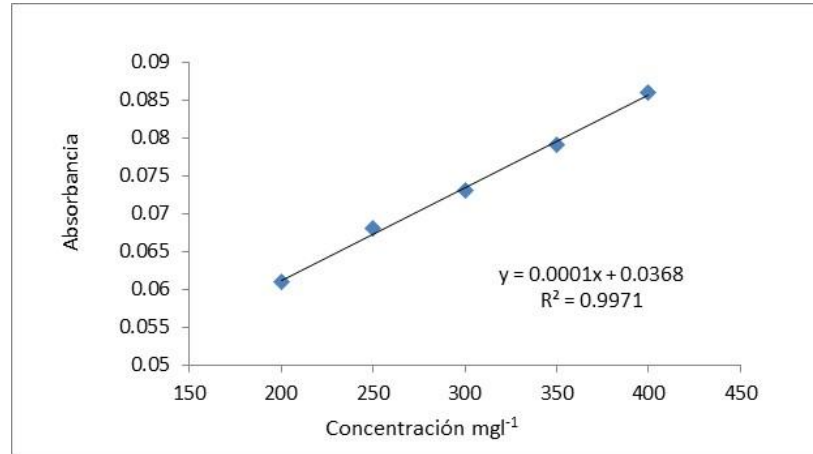


Figura 5. Gráfica de la Señal Analítica respecto al tiempo para cada patrón de cobre a diferentes concentraciones.

El ajuste lineal de los datos por mínimos cuadrados se aprecia en la figura 6.



**“CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”**  
Multidisciplinario  
21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México



**Figura 6. Ajuste lineal de los datos a diferentes concentraciones de cobre.**

Todas las determinaciones se realizaron por triplicado para comprobar la reproducibilidad y repetibilidad del microsistema. La repetibilidad es calculada mediante la desviación estándar relativa (% RSD) para una serie de datos seleccionados al azar de una concentración de 200 mg l<sup>-1</sup> obteniendo un valor de 1.46% (n = 10, 98% confianza).

#### **IV. Conclusiones**

La detección y análisis de cobre en microsistemas de flujo continuo con dispositivos elaborados con la tecnología LTCC fue el objetivo principal de esta investigación y los resultados obtenidos han sido favorables debido a que el dispositivo permitió mediante los canales internos que los reactivos tuvieran un muy buen índice de mezcla, además de que la ventana de detección funcionó como se esperaba permitiendo tener detección a altas concentraciones, en el rango de 200-500 mg l<sup>-1</sup>. Por otra parte se pudo simplificar la reacción al eliminar la adición de ácido nítrico en el sistema y se logró obtener resultados a temperatura



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

ambiente, ya que los métodos de referencia indican la ebullición de los reactivos (aproximadamente 80°C), por consecuencia el volumen de reactivos utilizado en las mediciones se redujo considerablemente hasta un promedio de 1.7 ml de gasto en cada determinación, reflejándose en costos de operación y además reduciendo considerablemente los residuos acuosos obtenidos.

### Agradecimientos

Los autores agradecen la colaboración del Grupo de Sensores y Biosensores de la Universidad Autónoma de Barcelona, a la empresa Met-Mex Peñoles S.A. de C.V., y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT),

### V. Bibliografía

1. Da Rocha M., C.S. Martínez-Cisneros, A.C. Seabra, M.R. Góngora-Rubio, F.Valdés and J. Alonso, 2010. Versatile and automated continuous flow colorimetric microanalyzer for environmental determinations, Ibersensor, Lisbon, Portugal.
2. Dittrich Petra S. and Schulle Petra, 2003. An Integrated Microfluidic System for Reaction, High-Sensitivity Detection, and Sorting of Fluorescent Cells and Particles, *Anal. Chem.*, 75 (21), 5767–5774.
3. Golonka L., Bemnowicz P., 2011. Low temperature co-fired ceramics (LTCC) Microsystems, *Optica Applicata*, 41 (2).
4. W. P. S. Nitroso R Salt, a Reagent for the Detection of Cobalt. H. S. van Klooster. *Amer. Chem. Soc.*, 1921, 43, 746-749.
5. Ibañez G. N. et al, 2006. Continuous flow analytical microsystems based on low-temperature co-fired ceramic technology. Integrated potentiometric detection



## “CONGRESO INTERNACIONAL DE INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN 2016”

Multidisciplinario

21 y 22 de abril de 2016, Cortazar, Guanajuato, México

based on solvent polymeric ion-selective electrodes”, *Analytical Chemistry*, 78 (9), 2985.

6. Ivanov V. M., Mamedova A. M., 2006. Photometric, colorimetric, and acid-base characteristics of nitroso-R-salt, *Journal of Analytical Chemistry*, 61 (6) 571-575.

7. Martinez Cisneros, C.S, et. al, 2007. Miniaturized Total Analysis Systems: Integration of Electronics and Fluidics Using Low-Temperature Co-Fired Ceramics, *Analytical Chemistry*, 79, 8376-8380.

8. L. R. Gouvea and C.A. Morais, Recovery of zinc and cadmium from industrial waste by leaching/cementation, (2007), *Minerals Engineering*, 20 (9), 956-958.

9. Fathi Habashi, A short history of hydrometallurgy, (2006), *Hydrometallurgy*, 79 (1), 15-22.

10. B. Purachat, S. Liawruangrath, “Univariate and Simple Optimization for the flow-Injection Spectrophotometric Determination of Copper Using Nitroso-R Salt as a Complexing Agent”, *Analytical Sciences*, March 2001, (17) 443.

11. *Hayashibe et al.* “Method for measuring impurity concentration and removing impurities from electrolytic solution for electrowinning of zinc”, Patente No.5,178,771, U.S.A., enero 12, 1993.