

00577 4



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EXTRACCION EN FASE SOLIDA DE
CATIONES POR ADSORCION SOBRE SILICA
GEL QUIMICAMENTE MODIFICADA

T E S I S
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS
(QUIMICA ANALITICA)
P R E S E N T A :
Q. JUAN PABLO BERNAL URUCHURTU



MEXICO, D. F.

ENERO 1998

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

257401



Universidad Nacional
Autónoma de México



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 está 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

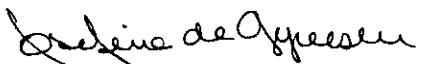
Presidente: Dr. Jesús Gracia Fadrique
Primer Vocal: Dr. Alain Queré Thorent
Segundo Vocal: Dra. Luz Elena Vera Ávila
Primer Suplente: M. en C. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero
Segundo Suplente: Dr. Luis Miguel Trejo Candelas

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113
Departamento de Química Analítica
División de Estudios de Posgrado
Facultad de Química
U.N.A.M.



Q. Juan Pablo Bernal Uruchurtu
SUSTENTANTE



Dra. Josefina de Gyves Marciniak
ASESOR

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada a mi persona para la realización y conclusión de estudios de posgrado.

El financiamiento prestado dentro del proyecto 1015-PA de CONACyT, así como DGAPA IN-301892 es grandemente apreciado

Los comentarios, correcciones y tiempo dedicado por el jurado a la revisión del presente trabajo es profundamente agradecido

Agradezco a la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Química todas las oportunidades y apoyo que me han dado para mi formación profesional

Al Dr. Alain Queré, Dr. Sylvain Bernés y M. en C. Santiago Capella les agradezco profundamente sus comentarios, enseñanzas, apoyo y pláticas formativas llevadas a cabo durante el transcurso de mi estancia en la Maestría

*“Allende el mar
que moja las distantes costas
donde tu solitaria barca
habrá de varar*

*ya vendrá el tiempo
y su largo velo de olvido
que amaina todos los dolores
y aún así... recordarás*

*Hay veces que es necesario pararse bajo la lluvia
pero de todos es... comenzar otra vez
consiste sólo en continuar
lo dice un hombre que habita donde nunca deja de llover”*

Fernando Delgadillo

Bueno pues es el momento de hablar sobre todo aquel involucrado de manera voluntaria e involuntaria en el presente trabajo. En definitiva debo agradecer a Dios todas sus bendiciones, pero sobre todo la fuerza y voluntad necesarias para llegar hasta donde he podido llegar. A mis padres (jefes!!) que, además del sustento, apoyo y comprensión que me han brindado por más de 26 años (¡¡que aguante!!), nunca me han dejado de demostrar su amor; los quiero. A Mabel, Tuli, Polo y Pancho... ¡les podría decir y agradecer tantas cosas!... gracias a ellos soy gran parte de lo que soy. La vida me ha conducido por muy diversos y extraños caminos, los cuales me han llevado a cruzarme con mucha gente, todos ellos han dejado, de una u otra manera, una huella en mi ser... Kira, Yuri, Maru, Vicky, Juan Carlos, Luis Miguel, Enrique, Gabriela y José Luis... como le agradezco a la vida que mi camino se haya encontrado, de alguna extraña manera, con el suyo... Lalo, Julio, Mayté, Lulú, Luis y Germán... ustedes hacen del laboratorio 113 el mejor lugar para trabajar en toda la universidad. Gracias por su amistad, apoyo y consejos... A Vanessa Maya solo le puedo decir... chaparra... ¡te quiero un chorro! Samuel... viejo... mil gracias por esa genial amistad!. Al "par de dos" que más quiero (César y Dara)... ¿qué les puedo decir que no les haya escrito en alguno de esos eternos y "filosóficos" correos que mando? Mil gracias por ser la prueba tangible de que la distancia es sólo un pequeño impedimento para la amistad. A mi asesora, jefa y extraordinaria amiga.... Josefina de Gyves... ¡mil gracias por todo lo que siempre das!... A Nuria (a.k.a. "N").... por esa gran y especial amistad que ha llegado a unos niveles que nunca creí volver a encontrar en una persona... A Paola... porque cometió el pecado de ser como es y no hay nada que pueda hacer al respecto para evitarlo...

Este trabajo esta especialmente dedicado a la única persona que tiene la capacidad y el poder de hacerme renunciar a absolutamente todos mis planes (o al menos posponerlos).
Ella sabe quién es...

INDICE

	PÁGINA
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	
OBJETIVO GENERAL	6
OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
HIPÓTESIS	7
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN	8
I. INTRODUCCIÓN	8
II. PARTE EXPERIMENTAL	12
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	14
IV. CONCLUSIONES	27
EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA	29
I. INTRODUCCIÓN	29
II. PARTE EXPERIMENTAL	34
III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	35
IV. CONCLUSIONES	54
CONCLUSIONES GENERALES	56
ANEXO I	
(CUANTIFICACIÓN DE 8-HIDROXIQUINOLEINA EN MEDIO ETANOL/ÁCIDO ACÉTICO)	58
ANEXO II	
(DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES)	60

EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA DE CATIONES POR ADSORCIÓN SOBRE SÍLICA GEL QUÍMICAMENTE MODIFICADA

RESUMEN.

En el presente trabajo se estudia la modificación química de la superficie del SiO_2 por la adición de un grupo γ -aminopropil y la posterior aminometilación de la 8-hidroxiquinoleína. El material logrado se caracterizó por espectroscopía de ^1H -RMN, FT-IR y microscopía electrónica de barrido.

Una vez caracterizada la superficie modificada, se optimizaron las condiciones de reacción de forma que el producto obtenido requiera un menor tiempo de síntesis con un mejor rendimiento. Lo anterior se logró adicionando pequeñas cantidades de un ácido de Lewis como catalizador.

Se estudió la homogeneidad microscópica del soporte modificado por análisis de microsonda de rayos X. Se investigó la extracción en fase sólida (EFS) de Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) y Fe(III) de medios acuosos con el adsorbente modificado. Se reporta la influencia de diversas variables en la eficiencia del proceso de EFS, tales como: pH, presencia de agentes complejantes, tiempo de extracción y concentración de los cationes.

Los resultados obtenidos permiten inferir las especies involucradas en la extracción y se reportan las constantes aparentes del equilibrio global de adsorción para diversos valores de pH, cuando la fuerza iónica de la solución es 0.1M, impuesta por NaNO_3 . A partir de estudios de la cinética de adsorción, es posible concluir sobre la influencia del pH del medio sobre la velocidad del equilibrio de extracción en fase sólida.

SOLID PHASE EXTRACTION OF CATIONS BY ADSORPTION ON CHEMICALLY MODIFIED SILICA GEL

SUMMARY:

In the present work, the chemical modification of SiO_2 surface by addition of a γ -aminopropyl group and further aminometallation of 8-hydroxiquinoleine is reported. The modified material was characterised by $^1\text{H-NMR}$, FT-IR and electronic scanning microscopy.

Synthesis conditions were optimised in order to decrease reaction time and increase the amount of 8-hydroxiquinoline covalently attached. The latter was successfully done by the addition of small amounts of a Lewis type acid as catalizer.

Microscopic homogeneity of the modified material was studied and verified through an X-ray microprobe analysis. Solid phase extraction (SPE) of Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) and Fe(III) from aqueous media was then carried out with the modified adsorbent. Several variables, such as, pH, complexing agents, extraction time and metal ion concentration, and their effect on the SPE process was studied.

After the data presented in this work, it is possible to propose the involved species in the extraction process and, therefore, the adsorption equilibrium. The apparent equilibrium constants are reported for some pH values at 0.1 M ionic strength. From kinetic studies it is possible to discuss the influence of acidity of the aqueous media on solid phase extraction reaction rates.

INTRODUCCIÓN:

La búsqueda de sistemas de separación y purificación para mejorar u optimizar los métodos clásicos (extracción líquido-líquido, precipitación e intercambio iónico) ha conducido al desarrollo de diversas tecnologías con fundamentación similar a las técnicas que les dieron origen. Algunas inconveniencias ineludibles de éstas han sido aprovechadas para el desarrollo de novedosos sistemas de extracción; de esta manera, la contaminación de precipitados por los componentes menores presentes en el medio, (coprecipitación debida a la adsorción o sustitución isomórfica en la red cristalina del sólido) considerada con anterioridad como una de las principales limitaciones en el proceso de precipitación, es ahora comúnmente utilizada como método de separación y preconcentración de elementos traza, siendo, en ocasiones, altamente selectiva.¹

Por otra parte, técnicas que anteriormente eran manejadas con cierto recelo (desde el punto de vista industrial y ambientalista) como la extracción líquido-líquido, han evolucionado en los sistemas de membranas líquidas de soporte sólido tubulares y planares, que no sólo eliminan las limitaciones de carácter tecnológico que implicaban (separación de fases, altos volúmenes de disolventes orgánicos, etc.), sino que también algunas de carácter químico, tales como selectividad, cinética de extracción, extracción simultánea, etc.

El intercambio iónico ha sido conocido por poco más de 100 años, siendo las zeolitas los primeros materiales conocidos con capacidad de retener o intercambiar partículas. En 1935 se desarrollaron polímeros orgánicos basados en estireno, divinil-benceno y sus derivados sulfonados que dieron origen a los primeros sistemas de extracción en fase sólida (EFS), basados en el simple intercambio de partículas y su retención por fuerzas electrostáticas. La poca selectividad mostrada por éstos (DOWEX®, Amberlita®) condujo a la síntesis de nuevos polímeros con diferentes terminales quelatantes y, con ello, a la aparición en el mercado de resinas tales como DOWEX A-1®, Chelex-100®, Chelex-20®, Muromac A-1®, entre otras, cuya afinidad hacia elementos de transición las hace atractivas como método de

¹ Zeev B. Alfassi. "Preconcentration by coprecipitation of trace elements" en "Preconcentration Techniques for Trace Elements" Zeev B. Alfassi y Chien M. Wai., (editores) CRC Press 1992, cap. 3 pp.33-85

separación de éstos. Sin embargo, se ha comprobado^{2,3} que, aún después de varios años de estudios, estos sistemas no se encuentran optimizados e incluso algunos no son aún lo suficientemente reproducibles, ya que variables tales como, impurezas en los reactivos utilizados en el proceso de síntesis⁴ y lavado del material polimérico² juegan un papel de vital importancia tanto en la capacidad de intercambio, como en la eficiencia del método de separación. Asimismo, las propiedades hidrófobas inherentes a dichos materiales, la absorción de cantidades considerables de co-iones y el hinchamiento de la red polimérica en función del disolvente utilizado resultan ser las mayores debilidades de estos sistemas.

La retención de un compuesto químico por adsorción de éste sobre diversos tipos de superficies es una variante interesante de la extracción en fase sólida que ha encontrado aplicaciones en preconcentración, separación y purificación de compuestos orgánicos e inorgánicos, tanto en sistemas en lote como en línea. Son diversos los soportes (adsorbentes) utilizados en la extracción en fase sólida por adsorción, muchos de éstos han sido utilizados para la eliminación y preconcentración de compuestos orgánicos y organometálicos⁵. Por otra parte la modificación química de la superficie de diferentes adsorbentes con el fin de aumentar la capacidad de retención de éstos frente a determinado tipo de analitos ha sido tema de estudio de diversos autores durante varios años. Así, la separación cromatográfica de compuestos orgánicos por columnas empacadas con soportes de superficie modificada por cadenas hidrocarbonadas lineales de 12, 16 y/o 18 carbonos, es una tarea casi rutinaria hoy en día⁶. Sin embargo, debido a que el mecanismo de retención involucra únicamente interacciones débiles, tipo van der Waals, la aplicación a la extracción de elementos metálicos se ve limitada a la formación en fase acuosa de complejos voluminosos capaces de interactuar con el adsorbente.⁷ Por tal motivo, este tipo de soportes es el indicado para la

² Van Berkel, W.W., Overbosh, A. W. Feenstra, G., y Maessen, J. M. *J. Anal. At. Spectrom.* 3, 249, (1988)

³ Pai, S. C. *Anal. Chim. Acta.* 211, 271 (1988)

⁴ Horvath, Zs., y Barnes, R. M. *Anal. Chem.* 58, 725, (1986)

⁵ Haraldsson C., Lyvén B., Pollak, M., y Skoog A., *Anal. Chim. Acta*, 284 327 (1993)

⁶ Skoog, D., West, D., Holler, F. J., *Química Analítica* 6ª. edición. Cap 27 Ed. Mc Graw Hill México.

⁷ Paul R. Haddad y Peter E. Jackson "Chromatographic preconcentration methods for inorganic species" en *Preconcentration Techniques for Trace Elements* Zeev B. Alfassi y Chien M. Wai, (editores) CRC Press 1992, cap. 8 pp.268-269

separación de especies organometálicas⁸ y compuestos de coordinación^{9,10,11}. Asimismo, ha dado pie a la funcionalización de las superficies con terminales reactivas, que permitan la retención cuantitativa de compuestos poco voluminosos con o sin carga¹².

Inicialmente propuesta por Hill,¹³ y fundamentada en los primeros procedimientos reportados para la inmovilización de enzimas en sílica gel¹⁴, la incorporación de diversos grupos funcionales (-NH₂, -COOH, -SH, etc.) a la superficie de materiales tales como la sílica gel, con el fin de que éstos puedan retener cuantitativamente diversos cationes, ha sido materia de estudio de diversos grupos de investigación, principalmente con el fin de desarrollar sistemas para la preconcentración y/o eliminación de matriz previo al análisis por diferentes técnicas de espectrometría atómica. Más recientemente, también se han propuesto como soportes para el confinamiento definitivo de elementos pesados y radioactivos.

La modificación de materiales a base de SiO₂ ha sido, por mucho, la de mayor ocurrencia en los últimos años, siendo la adición de diversos grupos reactivos a la superficie de esferas de vidrio o sílica gel las más comunes; esto debido, principalmente, a su porosidad, gran área superficial, carácter hidrófilo, resistencia a ácidos, calor y deformación mecánica, conservación del volumen particular frente a diferentes solventes¹⁵(hinchamiento), así como la relativa facilidad con la que se ha logrado funcionalizar la superficie de estos materiales.

Los materiales adsorbentes reactivos han sido agrupados de acuerdo a la estructura del ligante adherido y las propiedades ácido/base de éste (según la clasificación de Pearson). De ésta forma, Kantipuly, Catragadda, Chow y Gesser¹⁶ los clasifican de la forma que se ilustra en la figura I.1. Aunque la referencia organiza los materiales poliméricos orgánicos, es posible aplicar el mismo criterio a los de origen inorgánico (sílica gel, esferas de vidrio), ya

⁸ Pardó, A., Rubio R., y Rauret G., *Fresenius J. Anal. Chem.* 351, 449, (1995)

⁹ Kato, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2056, (1985)

¹⁰ Kato, M., Hattori T., Suzuki T., y Tsutsumi K., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 67, 2712 (1994)

¹¹ Kato, M., y Shimofuruya, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 63 1592 (1990)

¹² Nickson R.A., Hill, S. J., y Worsfold P. J., *Anal. Proc & Anal. Comm* 32, 387 (1995)

¹³ Hill, J. M. *J. Chromatogr.* n.76 p.455, (1973)

¹⁴ H. H. Weetall., *Biochim. Biophys. Acta.* 212, 1 (1970)

¹⁵ Kikuo Terada. "Preconcentration by sorption" en "Preconcentration Techniques for Trace Elements" Zeev B. Alfassi y Chien M. Wai.,(editores) CRC Press 1992, cap. 7 p.229

¹⁶ Kantipuly, C., Catragadda, S., Chow, A., y Gesser, H. D. *Talanta* 37, 491 (1990)

que ésta se fundamenta principalmente en la reactividad del ligante y no en la naturaleza del soporte. Es conveniente hacer notar que una clasificación completa deberá también contemplar los sistemas de separación por ligantes previamente adsorbidos sobre diversos soportes, adsorción de complejos metálicos por cadenas hidrocarbonadas soportadas sobre sílica gel, así como los adsorbentes no modificados (carbón activado, Al_2O_3 , TiO_2 , etc.)

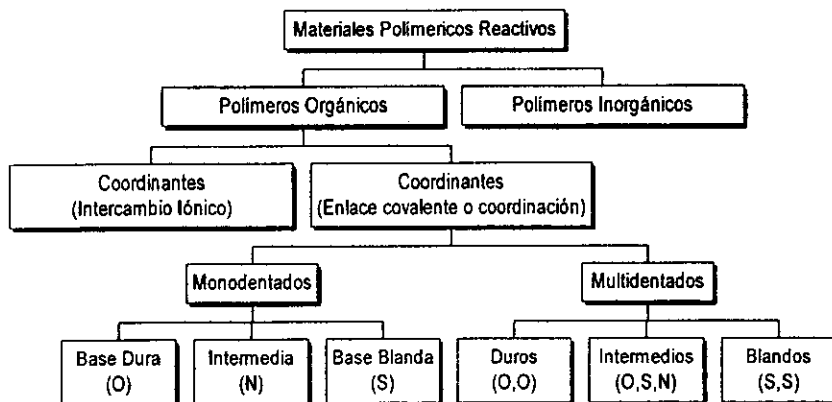


Fig. I.1 Clasificación de los polímeros quelatantes de acuerdo a Kantipuly, C., Catragadda, S., Chow, A., y Gesser, H. D. *Talanta* 37, 491 (1990)

En el presente trabajo se estudia la modificación de la superficie de la sílica gel grado TLC con 8-hidroxiquinoleína adsorbida de manera covalente. El adsorbente modificado se caracteriza por diversas técnicas espectroscópicas y microscópicas. Asimismo se optimizan las condiciones de la reacción de fijación del ligante, con el fin de aumentar el rendimiento y disminuir el tiempo requerido en la preparación del adsorbente.

Una vez caracterizado el material y optimizadas las condiciones de síntesis para lograr el adsorbente utilizado en el presente trabajo se estudiaron las propiedades extractivas de éste frente a los siguientes cationes: $Cu(II)$, $Fe(III)$, $Zn(II)$, $Cd(II)$ y $Pb(II)$. Se verificó el efecto sobre la eficiencia del proceso de extracción de diversas variables, tales como tiempo de extracción, pH, pL y concentración inicial del metal adsorbible (M). A partir de los resultados obtenidos se proponen las posibles especies involucradas en el proceso de adsorción.

Se presentan 2 anexos. El primero describe el procedimiento utilizado para la determinación de 8-hidroxiquinoleína en medio etanólico ácido por espectrometría de absorción UV-visible. El anexo 2 presenta una serie de diagramas de distribución de especies auxiliares en la interpretación y discusión de resultados que se presentan en el capítulo dedicado al estudio de la extracción en fase sólida de los cationes antes mencionados.

OBJETIVOS

Objetivo general

Estudiar el sistema de extracción en fase sólida de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) de medios acuosos con sílica gel químicamente modificada con 8-hidroxiquinoleína.

Objetivos específicos.

1. Modificar la superficie de sílica gel con el fin de aumentar la capacidad de adsorción frente a los cationes arriba mencionados.
2. Caracterizar el adsorbente logrado a partir de técnicas como RMN, FT-IR, microscopía electrónica de barrido y microsonda de rayos X.
3. Evaluar la capacidad adsorbente de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel frente a los cationes Cu(II), Pb(II), Cd(II), Zn(II) y Fe(II) bajo diversas condiciones de composición del medio acuoso.
4. Estudiar la cinética de adsorción y la influencia de la composición del medio sobre ésta, así como la posible aplicación de modelos previamente reportados al sistema 8-hidroxiquinoleína-sílica gel.
5. Estudiar la influencia de la composición del medio acuoso (pH, pL y $[M^{m+}]$) en el proceso de extracción con el fin de elucidar las especies metálicas que participan en el proceso de extracción en fase sólida y calcular valores de constantes condicionales del equilibrio global de adsorción.

HIPÓTESIS:

La formación de complejos metálicos con 8-hidroxiquinoleína (8-quinolinol, quinoleína-8-ol, oxina), ha sido conocida desde hace ya varios años¹. Su uso como agente quelatante en extracción líquida-líquido y procesos de precipitación ha sido también ampliamente reportado².

La funcionalización de sílica gel por 8-hidroxiquinoleína ha sido reportada³ a través de una reacción de aminometilación tipo Mannich. Dicho proceso de funcionalización de la sílica gel puede ser catalizado por la adición de un ácido de Lewis que permita reducir el tiempo requerido de síntesis así como mejorar la cuantitatividad de la reacción.

Tomando en consideración los reportes previos de extracción en fase sólida de cationes con 8-hidroxiquinoleína-sílica gel mediante el estudio de la influencia de diversas variables sobre el proceso de adsorción (tiempo de equilibrio, cinética de extracción, composición del medio), se espera obtener información sobre las especies involucradas en el equilibrio así como la constante condicional correspondiente.

¹ Martell, A. E., y Smith R., M., *Critical Stability Constants*. Vol 3 y 4. Plenum Press (1977)

² Starý J., *Analytica Chimica Acta* 28 (1963) 132

³ Chi-Ren Lan y Mo-Hsiung Yang *Anal. Chim. Acta* 287 (1994) 101

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN

I. INTRODUCCIÓN.

La 8-hidroxiquinoleína (Oxina, 8-quinolinol, quinolina-8-ol) es capaz de formar compuestos de coordinación con más de 60 diferentes cationes¹ cuyas constantes globales de formación, en medio acuoso, se encuentran en el intervalo comprendido entre 10^4 y 10^{38} , por lo que ha sido muy utilizada como agente precipitante y extractante de iones metálicos. La formación de este tipo de complejos ha sido aprovechada para el desarrollo de sistemas de preconcentración previo al análisis de diversos elementos por distintas técnicas analíticas tales como: voltamperometría de onda cuadrada², espectrometría de absorción atómica en sus diferentes modalidades,^{3,4,5} fluorescencia de rayos-X⁶, emisión atómica por plasma inductivamente acoplado⁷, espectrometría de masas con ionización por ICP⁸, fluorimetría⁹, entre otras.

Diversas metodologías de extracción en fase sólida (EFS) de cationes metálicos por formación de complejos con 8-hidroxiquinoleína han sido reportadas bajo diversas modalidades, por ejemplo la modificación de soportes poliméricos orgánicos¹⁰ e inorgánicos³, síntesis de polímeros a base de ésta¹¹, la adsorción de sus compuestos de coordinación en carbón activado¹² o sílica gel modificada con cadenas hidrocarbonadas de 12, 16 y/o 18 carbonos (SG-C18)¹³. Asimismo, se ha informado de la modificación de diversos materiales (celulosa¹⁴,

¹ Martell, A. E.; Smith, R. M. *Critical Stability Constants*, Plenum Press; Nueva York 1975 Vol. II

² Sun, C. J. *Electroanal Chem* n.306, p.251, (1991)

³ Marshall, M., y Mottola, H., A., *Anal Chem*, n. 57, p 729 (1985)

⁴ Sturgeon, R. E., Bernma, S. S., Willie S., N., y Desaulniers J *Anal. Chem.*, n.53, p.2337 (1981)

⁵ Azeredo, L.,C., Sturgeon, R. E., y Curtius, A., J. *Spectrochim. Acta. Part B.* n.48, p.91 (1993)

⁶ Masi, A., N., Olsina R., A. *Talanta* v.40, n 6. P 931 (1993)

⁷ Mohammad, B., Ure, A., M., y Littlejohn, D., *J. Anal. At. Spectrom.*, n.8. p325 (1993)

⁸ Orians, K. J. y Boyle E., A. *Anal Chim Acta*. N.282, p.63, (1993)

⁹ Nowicki, J., L., Johnson, K. S., Stout, P. M. Y Sakamoto, C., M. *Anal Chem.*, n.66 p 2738 (1994)

¹⁰ Persaud, G., y Cantwell, F., F., *Anal Chem* n. 64, p. 89 (1992)

¹¹ Purohit, R., y Devi S., *Talanta.*, v. 38, n.7 p. 753 (1991)

¹² Peng, X., Jiang, Z. y Zen, Y. *Anal. Chim. Acta*, n.283 p.887 (1993)

¹³ Watanabe, H., Goto, K., Taguchi. S., McLaren, J. W. Berman S. S., y Russel, D. S. *Anal Chem.* n.53 p.738 (1981)

¹⁴ Kuang-Shie, H., y Shiuh-Jen, J. *Fresenius J. Anal. Chem* n.347 p. 238 (1993)

fractogel⁹) con este ligante, como también la retención de complejos metálicos cargados por resinas de intercambio iónico.¹⁵

Cabe mencionar que, de los sistemas arriba mencionados, los de mayor importancia y ocurrencia son aquellos que consisten en la síntesis o modificación de polímeros orgánicos e inorgánicos, tanto naturales como sintéticos. Esto debido, principalmente, a la sencillez en el manejo de estos materiales que, una vez sintetizados, muestran larga duración así como gran resistencia química y física para ensayos de EFS en lote y columna.

En 1973 Hill¹⁶ reportó la funcionalización de sílica gel y vidrio de poro controlado (CPG) por: I) silanización de la superficie con (N-aminoetil)-3-aminopropil-trietoxisilano, II) formación de la amida con ácido p-nitrobenzoico, III) reducción del grupo nitro con $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, IV) Conversión de la amina resultante al cloruro correspondiente con NaNO_2/HCl , y V) formación y copulación de la sal de diazonio resultante con 8-hidroxiquinoleína en medio etanólico. La estructura propuesta para el producto que se obtiene por esta vía se ilustra en la figura 1.

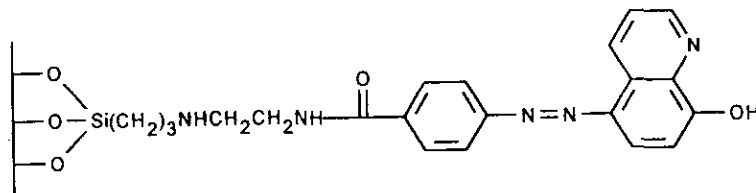


Figura 1. Modificación de sílica-gel o CPG de acuerdo al procedimiento propuesto por Hill¹⁶

Diversos autores han reproducido esta síntesis con el fin de estudiar la extracción de medios acuosos de distintos iones, tales como: Ca(II) ¹⁷, Cd(II) , Pb(II) , Zn(II) , Cu(II) , Fe(III) , Mn(II) , Ni(II) , y Co(II) ,⁴ principalmente en sistemas en lote. Asimismo, también se han reportado valores de constantes de acidez para este tipo de compuestos¹⁸ e incluso, se ha demostrado que este material presenta propiedades ácido-base significativamente diferentes a las del compuesto análogo (5-fenilazo-8-hidroxiquinoleína) en disolución acuosa.¹⁹ Sin embargo, la muy limitada capacidad de retención reportada (3.5 - 40 $\mu\text{mol/g}$) por diversos autores,^{4, 17, 19}

¹⁵ Porta, V., Sarzanini, c., Mentasti, E., y Abollino, O., *Anal. Chim. Acta.* n. 258 p.237 (1992)

¹⁶ Hill, J. M. *J. Chromatogr.* n.76 p.455, (1973)

¹⁷ Chow, P., Y., T., y Cantwell, F., F., *Anal. Chem.*, n.60, p 1569 (1988)

¹⁸ Kolstad A., K., Chow P., Y., T., y Cantwell F., F., *Anal. Chem.* n.60 p. 1565 (1988)

así como un proceso de síntesis relativamente complejo y poco cuantitativo, han conducido al desarrollo de metodologías alternas de modificación de los soportes síliceos, al estudio de aquellos materiales que faciliten la incorporación y retención covalente de la 8-hidroxiquinoleína.

Son diversas las síntesis de polímeros funcionalizados con 8-hidroxiquinoleína que se han reportado desde hace más de 15 años; las estructuras propuestas para algunos de ellos se presentan a continuación:

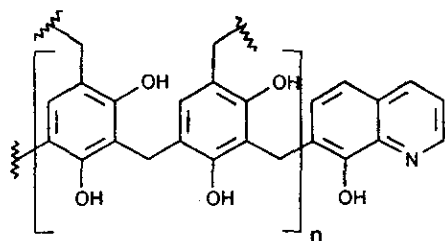


Figura 2.-
Resina catecol-CH₂O-8-hidroxiquinoleína¹¹

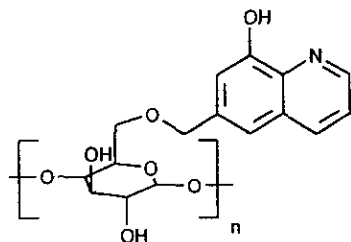


Figura 3.-
Celulosa modificada con 8-hidroxiquinoleína¹⁴

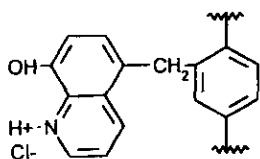


Figura 4.-
Amberlita XAD-4 modificada con 8-hidroxiquinoleína¹⁰

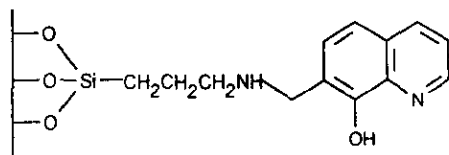


Figura 5.-
Sílica gel modificada con 8-hidroxiquinoleína²⁰

¹⁹ Jezorek J. R., Fulcher C., Crowell M., A., Bayliss R., Greenwood, B., y Lyon J. *Anal. Chim. Acta.* n.131 p.223 (1981)

²⁰ Chi-Ren, L., y Mo-Hsiung, Y., *Anal. Chim. Acta.* n.287, p.101 (1994)

Los soportes propuestos como adsorbentes presentan muy diferentes propiedades físicas y químicas, que afectan en mayor o menor grado el proceso de extracción en fase sólida. La resistencia de los polímeros orgánicos a medios alcalinos, donde los agentes quelatantes son más efectivos, ha provocado que gran cantidad de ligantes hayan sido retenidos en este tipo de materiales²¹. Sin embargo, las propiedades hidrófobas de estos materiales, el hinchamiento variable en función del disolvente utilizado, la adsorción y absorción de co-iones, así como la cinética de extracción lenta son algunas de las principales limitaciones de las resinas orgánicas como soportes de agentes quelatantes. Por otra parte se ha comprobado^{22,23} que, hasta hace unos años, estos sistemas no se encuentran plenamente optimizados, ya que variables tales como impurezas en los reactivos utilizados en el proceso de síntesis²⁴ y lavado del material polimérico²² juegan un papel de vital importancia, tanto en la capacidad de retención del polímero, como en la eficiencia del método de separación.

Los estudios enfocados hacia la modificación de soportes silíceos con 8-hidroxiquinoleína han llevado al desarrollo de diversos caminos de síntesis, que hasta hace poco seguían el esquema de Hill,¹⁶ el cual ha sido reportado como problemático.²⁵ Algunos procedimientos menos elaborados han sido reportados: Marshall y Mottola²⁶ lograron simplificar la inmovilización por silanización de la superficie con una amina aromática (paso IV del procedimiento de Hill) y la posterior formación y copulación de la sal de di-azonio con 8-hidroxiquinoleína. La inmovilización del derivado 5-cloro-8-hidroxiquinoleína en sílica gel previamente funcionalizada con aminopropano ha sido también reportada.²⁷ Recientemente se han propuesto métodos más eficientes que involucran tan sólo dos²⁰ o tres²⁸ pasos de síntesis por medio de una aminometilación tipo Mannich. Ambos procedimientos han mostrado considerables ventajas, tanto en sencillez como en la resistencia y capacidad de retención del material logrado (~500 μmol de Cu/g de adsorbente).

²¹ Alexandratos, S., D., y Crick, E., W. *Ind. Eng. Chem. Res.*, n.35 p.635 (1996)

²² Van Berkel, W.W., Overbosh, A. W. Feenstra, G., y Maessen, J. M. *J. Anal. At. Spectrom.* n. 3, v 249, (1988)

²³ Pai, S. C. *Anal. Chim. Acta.* n.211, p.271 (1988)

²⁴ Horvath, Z., y Barnes, R. M. *Anal. Chem.* n.58, p.725, (1986)

²⁵ C. Fulcher, M. A., Crowell, R., Bayliss, K. B., Holland y Jezorek J. R., *Anal Chim Acta* n. 129 p. 29 (1981)

²⁶ Marshall, M., y Mottola, H., A., *Anal Chem.* n. 55, p 2089 (1983)

²⁷ Lührmann, M., Stelter, N., y Ketrup, A., *Fresenius J. Anal. Chem.* n.332, p 47 (1985)

²⁸ Pyell, U., y Stork G. *Fresenius J. Anal. Chem.* n.342 p.281 (1992)

El trabajo que se presenta a continuación comprende la modificación de sílica gel con 8-hidroxiquinoleína por una vía semejante a la propuesta por Chi-Ren y Yang.²⁰ El sólido obtenido fue caracterizado por espectroscopía FT-IR, ¹H-RMN, gravimetría y microscopía electrónica de barrido. La homogeneidad de los productos adsorbidos fue estudiada con ayuda de una microsonda de rayos-X. Por último, se llevaron a cabo experimentos sencillos que permitieran evaluar las propiedades adsorbentes del material obtenido.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reactivos y Aparatos.

Soporte: Se utilizó sílica gel grado TLC (Merck, 100-200 mesh, área específica reportada por el fabricante 490 m²/g). Con el fin de eliminar impurezas, cada 20 gramos utilizados se lavaron de forma alterna con 100 ml de HCl 1M y NaOH 1M y posteriormente hasta con 500 ml de agua desionizada. Este procedimiento no mostró ser determinante en el proceso de funcionalización ni adsorción de los cationes estudiados. Posteriormente el material fue puesto a secar en una estufa a 110 °C por un intervalo no menor a 12 horas, transcurridas las cuales fue almacenado en un desecador.

Todos los reactivos utilizados fueron grado analítico excepto los que se indican. La reacción de inmovilización consistió en dos pasos, en la primera parte de la reacción se utilizó acetona libre de isopropanol, destilada y desecada con K₂CO₃ anhidro como disolvente; el agente silanizante utilizado fue 3-aminopropiltrietoxisilano (Aldrich Chemical Co.) al 98 %. En la segunda parte se utilizó etanol absoluto como disolvente, formaldehído al 37% en disolución acuosa (Merck), 8-hidroxiquinoleína 99% (Aldrich Chemical Co.) y ácido acético glacial (Merck).

La determinación de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción se realizó con un espectrómetro de absorción UV-Visible de doble haz Perkin-Elmer modelo Lambda 2 en celdas de cuarzo con un paso de luz de 10 mm. El procedimiento de cuantificación se detalla en el anexo 1. Los estudios por espectroscopía FT-IR se llevaron a cabo en un espectrómetro Perkin-Elmer modelo 1600; la muestra fue prensada con KBr grado espectroscópico. Cuando fue posible, la determinación de estructuras se realizó disolviendo de 10 a 50 mg de sílica gel en una solución de NaOH 3M en D₂O; los espectros de ¹H-RMN de estas se obtuvieron en un espectrómetro Varian modelo INOVA con un magneto de 300 MHz. Las microfotografías se tomaron con un microscopio electrónico de barrido Jeol modelo 35-CS realizando el análisis

por microsonda de rayos X (EDS) aplicando un potencial 15 kilovolts a la muestra, para lo cual fueron recubiertas con grafito y Au⁰ por evaporación de éstos.

Síntesis: Como se mencionó arriba, el proceso de funcionalización de la sílica gel se llevó a cabo en dos pasos, los cuales se ilustran en la figura 6. La primera parte consistió en la inserción del grupo γ -aminopropilo a la superficie de la sílica gel, para lo cual se pusieron en contacto 20 g de sílica gel lavada y seca con 150 ml de una solución al 20% v/v de 3-aminopropiletosisilano en acetona destilada y anhidra en un recipiente de teflón (PTFE) tapado bajo agitación constante y calentamiento a ebullición (55 °C) durante al menos 4 horas transcurridas las cuales, la mezcla fue filtrada al vacío y lavada con 200 ml de acetona; posteriormente se dejó secar en corriente de aire y se almacenó en un desecador. El segundo paso de la reacción de inmovilización se realizó de la siguiente manera²⁰: la γ -aminopropilsílica-gel se puso en contacto con 250 ml de una solución etanólica 0.1 mol/l de 8-hidroxiquinoleína y formaldehído; se adicionaron 0.2 ml de ácido acético glacial como catalizador. La mezcla se

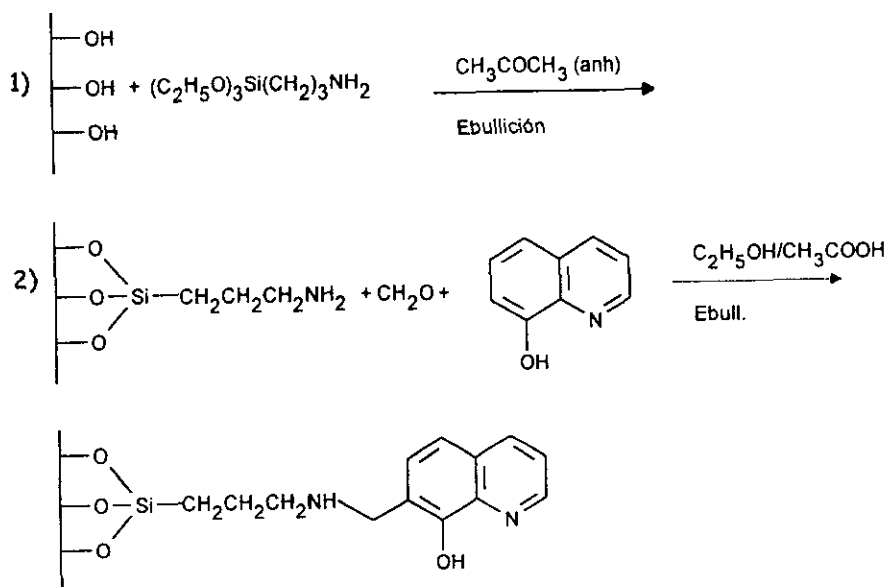


Figura 6. Proceso de inmovilización de la 8-hidroxiquinoleína y estructura propuesta²⁰

mantuvo en reflujo y agitación constante durante 3 días (aunque posteriormente se comprobó que, bajo estas condiciones, es posible alcanzar los mismos resultados en solamente tres horas), transcurridos los cuales la mezcla se filtró al vacío. El sólido se lavó con 200 ml de

etanol absoluto y posteriormente con 100 ml de una solución 0.1 mol/l de HCl, con el fin de eliminar los restos, adsorbidos pero no retenidos covalentemente, de 8-hidroxiquinoleína o formaldehído; por último el filtrado se lavó con agua deionizada hasta que el pH del eluyente no fuera menor que 5. El material resultante se utilizó en todos los ensayos de adsorción sin ningún lavado o tratamiento posterior.

Extracción en fase sólida: Los experimentos de EFS reportados en esta parte del trabajo fueron realizados solamente con el fin de observar las propiedades adsorptivas de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel; por lo que las condiciones y medios bajo las cuales se llevaron a cabo no son, rigurosamente, las utilizadas en otros capítulos. La extracción se llevó a cabo poniendo en contacto cantidades conocidas del adsorbente y adsorbato en un matraz erlenmeyer y agitando en un agitador tipo "muñeca" marca Burrell modelo 60. Una vez transcurrido el tiempo de extracción la mezcla se separó por filtración al vacío y la fase acuosa analizada por espectrometría de absorción atómica en su modalidad de flama de aire-acetileno, calculando la concentración del metal en fase sólida por diferencia. Con el fin de validar este procedimiento, el adsorbente fue analizado de forma semicuantitativa por espectrometría de fluorescencia de rayos X y los resultados comparados con los obtenidos por el método descrito anteriormente.

III. Resultados y discusión.

Síntesis y caracterización: Como se mencionó anteriormente, el proceso de síntesis consistió en 2 pasos: funcionalización de la superficie de la sílica gel con el grupo γ -aminopropilo y la aminometilación de la 8-hidroxiquinoleína. Como producto de la silanización se obtuvo un sólido de color amarillo pálido, cuyo espectro de absorción FT-IR se presenta en la figura 7. En la tabla 1 se presenta un resumen de las bandas observadas, así como la transiciones vibracionales a las que se encuentran relacionadas. La aparición de bandas de absorción correspondientes al grupo amino primario (3614 y 3556 cm^{-1}), así como también las que indican la presencia de una cadena hidrocarbonada (2950 cm^{-1}) sugieren la adsorción del grupo γ -amino

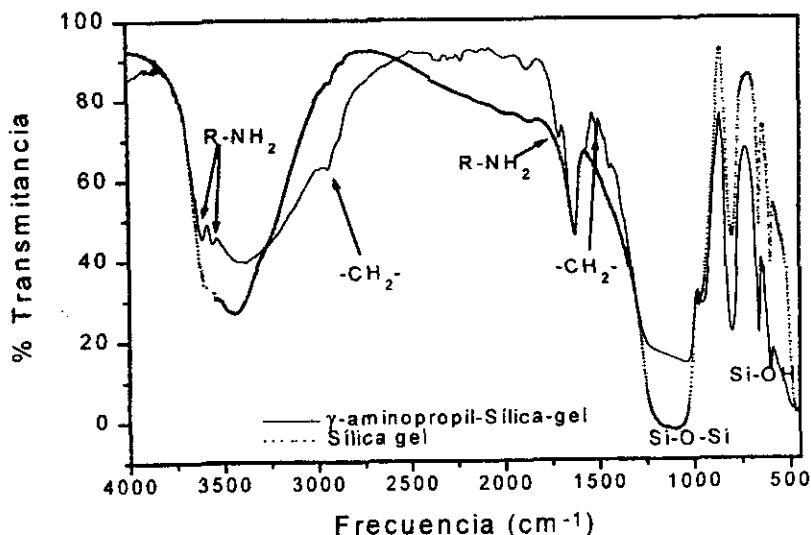


Figura 7. Espectros de absorción FT-IR de la γ -aminopropil-silica-gel (reacción 1) y silica-gel (ver tabla 1 para asignación de bandas)

FRECUENCIA (cm ⁻¹)		Grupo funcional	Tipo de vibración
Reportada ²⁹	Observada		
1100-1010	1250-1000	Si-O-Si cíclicos y cadenas	Alargamiento y acortamiento antisimétrico
3700-3600*	3400-3500	Si-OH	Alargamiento libre.
3398-3381, 3344-3324	3614, 3556	R-NH ₂	Acortamiento N-H
1690-1550	1708	R-NH ₂	Deformación N-H
2926-2853	2950	CH ₂	Acortamiento C-H
1250-1200	N. Dist.**	Si-CH ₂ -	Alargamiento-Acortamiento

Tabla 1. Asignación de las frecuencias de vibración para los espectros de la figura 1.
*vibración reportada para Si-OH en ciclohexano. **N. Dist= no se distingue

propilo. Con el fin de verificar la presencia del grupo Si-CH₂-, y por lo tanto la funcionalización covalente de la silica-gel, el sólido se disolvió en medio alcalino (NaOH 3M) y se analizó por ¹H-RMN. En el espectro obtenido (figura 8) es posible notar la presencia de una señal en 0,25 ppm, representativo de un CH₂ unido a un átomo de silicio, lo que también tiene como consecuencia que el acoplamiento de éste con el metileno β sea de segundo orden (J=10 Hz) y que la señal observada no sea un triplete típico; asimismo es posible identificar señales

correspondientes a los $-CH_2$ en posición β y γ con respecto al átomo de silicio ($\delta = 1.25$ y 2.4 ppm respectivamente). Los "picos" con desplazamiento químico de 1.0 y 3.5 ppm se pueden asignar a grupos etóxidos no liberados por el agente silanzante, sin embargo, el análisis de los valores de área bajo la curva (tabla 2) indica que la proporción etóxido/propilamina no es $1 : 1$,

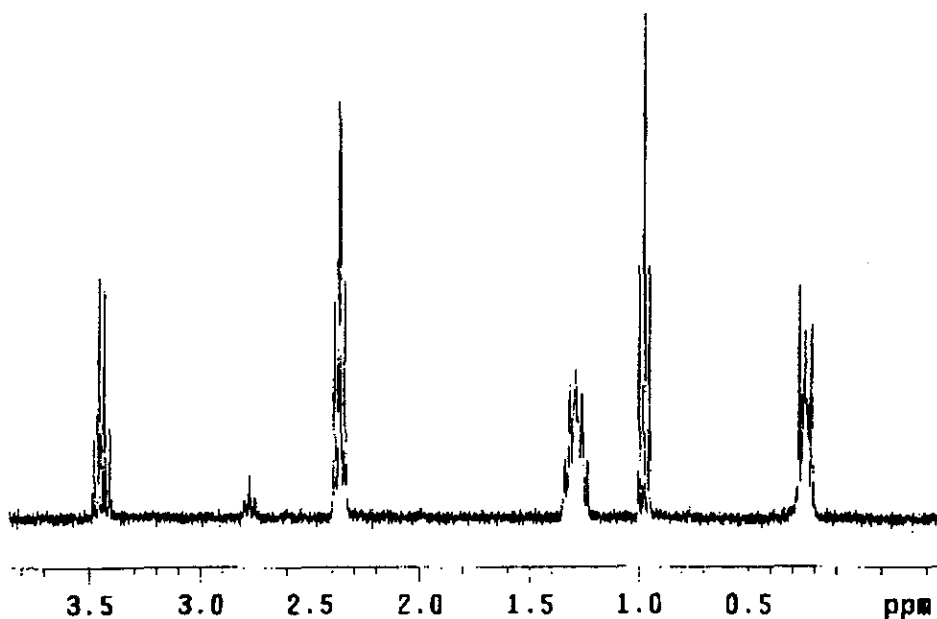


Figura 8. Espectro de 1H -RMN de la γ -aminopropilsilica-gel disuelta en NaOH 3M/D $_2$ O

sino 3:5. Esto puede ser evidencia de que el γ -aminopropilsilano está interactuando con el soporte al menos de dos formas diferentes. Piers y Rochester³⁰ han propuesto que la interacción de alquilamino-trimetoxisilano con la sílica gel es dependiente de la concentración de éste en el medio de reacción, por lo que la determinación de la proporción etóxido/propilamina resultante, puede dar una idea aproximada del tipo de interacción(es) que se puede(n) estar llevando a cabo. Con tal fin, a partir de los valores reportados en la tabla 2 posible determinar que aproximadamente el 60% de los sitios funcionalizados con el grupo γ -aminopropilo tienen, al menos, un grupo etóxido asociado y, por lo tanto, retenidos por una interacción de dos puntos (Fig. 9.A.), mientras que el restante 40% es, presumiblemente, a

²⁹ L. J. Bellamy *The Infrared Spectra of Complex Molecules* Halsted Press, London (1975)

³⁰ Piers, A., y Rochester C., H., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* v91(2) p.359 (1995)

través de tres puntos (Fig. 9.B.). Asimismo, la sustitución del grupo etóxido por hidroxilos (figura 9.C) tampoco puede ser descartada.

δ (ppm)	Grupo	Área
0.25	$-\text{CH}_2-\alpha_{\text{Si}}$	15.32
1.0	$-\text{CH}_3$	12.17
1.25	$-\text{CH}_2-\beta_{\text{Si}}$	15.74
2.4	$-\text{CH}_2-\gamma_{\text{Si}}$	15.24
3.5	$-\text{CH}_2$	9.07

Tabla 2. Valores de área bajo la curva para las señales de fig. 8

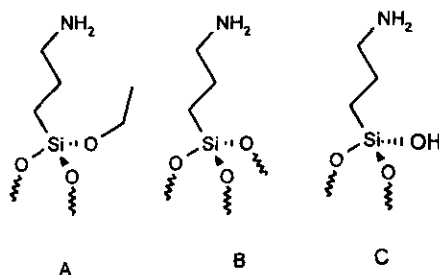


Fig. 9 Modos de interacción de la γ -aminopropiletoxissilano con sílica gel³⁰

Del segundo paso de la reacción se obtuvo un sólido rojo que también fue estudiado por espectroscopía FT-IR: el espectro de absorción se presenta en la figura 10, el cual se compara con el de la sílica gel, y el del producto del paso 1 de la síntesis. El análisis de éstos muestra la aparición de un grupo de bandas en el espectro de la 8-hidroxiquinoleína-Sílica-gel (8-HSG) en el intervalo de frecuencias comprendido entre 1600 y 1300 cm^{-1} , dichas bandas han sido atribuidas a vibraciones de estrechamiento y extensión estructural (fenómeno también conocido como "respiración") del anillo aromático²⁹ que, al ser comparadas con el patrón de absorción del reactivo original, (figura 11) permiten inferir que son debidas al ligante retenido. De forma similar a la γ -aminopropil-sílica-gel (APSG), no es posible identificar la banda de absorción debida a la vibración del grupo $\text{Si}-\text{CH}_2$, debido a la sobreposición de la banda correspondiente al grupo $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ (1200-1100 cm^{-1}), así como tampoco la señal asociada a la amina secundaria (grupo $\text{R}-\text{NH}-\text{CH}_2-\phi$), la cual sería congruente con la estructura propuesta, sin embargo, la desaparición de las bandas del grupo amino primario observadas para el precursor de la reacción, así como la presencia de bandas de absorción de la 8-hidroxiquinoleína en el intervalo arriba mencionado, sugieren que la retención del ligante si se llevó a cabo.

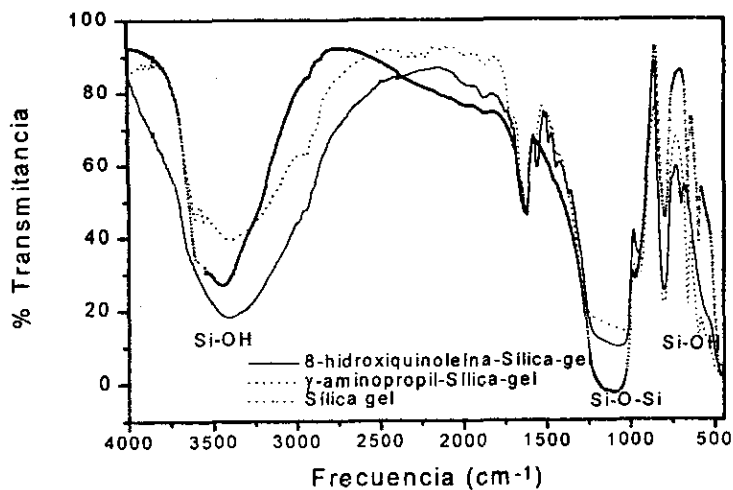


Figura 10. Espectro de absorción FT-IR de la Sílica-gel-8-hidroxiquinoleína

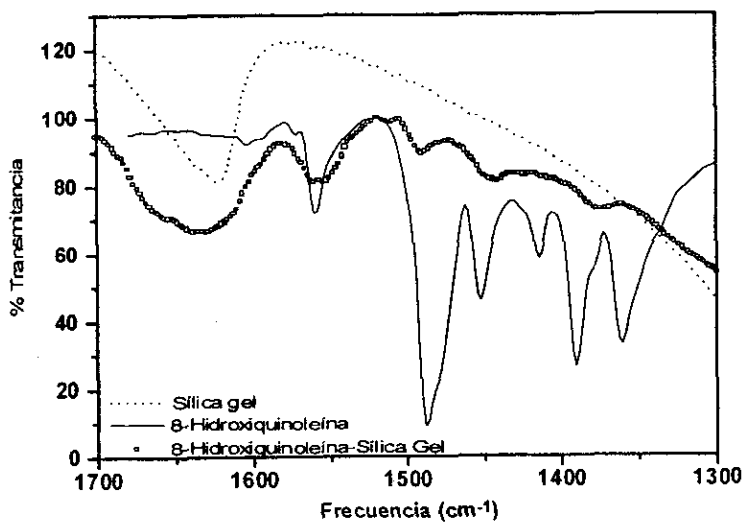


Figura 11. Comparación de las bandas de absorción de la 8-hidroxiquinoleína con las observadas con la sílica modificada con éste ligante.

El análisis de APSG y 8-HSG por microscopía electrónica de barrido no revela diferencias notables en la superficie con respecto de la sílica gel sin modificar, (imágenes I, II

y III) y tan sólo permiten afirmar que la porosidad de los materiales es menor a la máxima resolución instrumental (5×10^{-8} m)

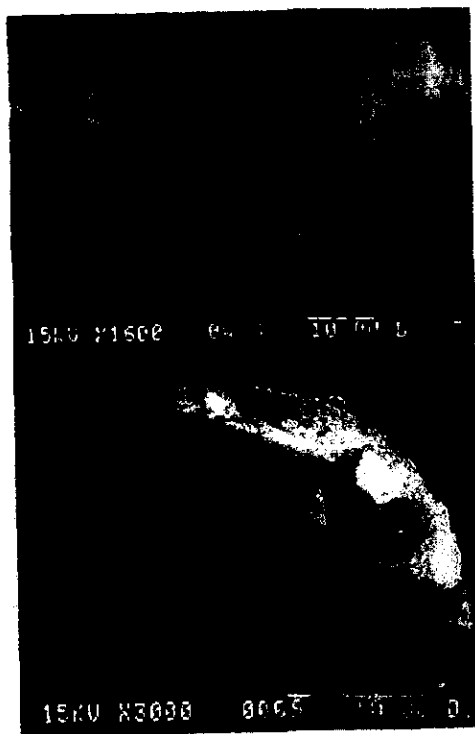


Imagen I. Sílica gel. Aumento 1600X

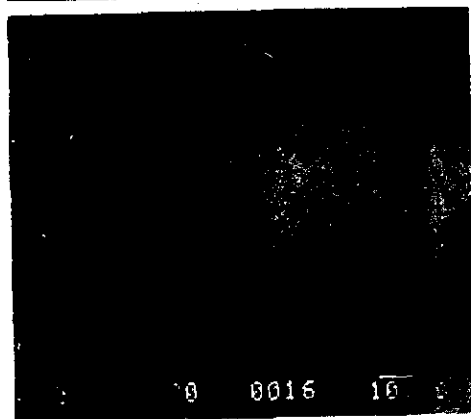


Imagen II. γ -aminopropil-sílica gel. Aumento 3000X

Imagen III 8-hidroxiquinoleína-sílica gel. Aumento 1300X

Optimización del tiempo de síntesis: Chi-Ren y Mo-Hang²⁰ reportaron el proceso de funcionalización utilizado básicamente en el presente trabajo. Los autores mencionan que el paso correspondiente a la aminometilación de la 8-hidroxiquinoleína se lleva a cabo en 72 horas

bajo reflujo continuo en medio etanólico. Sin embargo, el análisis del mecanismo propuesto para esta reacción³¹ (figuras 12.) muestra que la adición de pequeñas cantidades de un ácido de Lewis puede catalizarla, favoreciendo el ataque nucleofílico del grupo amino hacia el formaldehído y, por lo tanto, la formación de la base de Schiff. Esta, a su vez, al encontrarse en un medio ácido permanecerá protonada, por lo que la sustitución nucleofílica aromática de la 8-hidroxiquinoleína se verá facilitada.

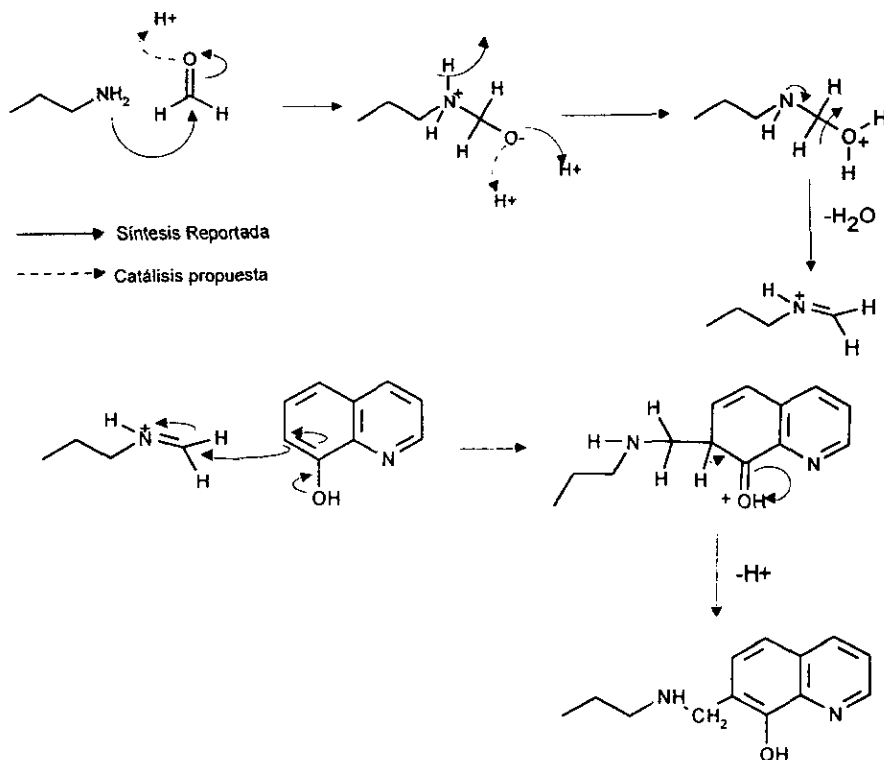


Figura 12. Mecanismo propuesto para formación de bases de Schiff (primer paso de aminometilación) y la sustitución nucleofílica de la 8-hidroxiquinoleína

Con el fin de probar lo anterior, y una vez caracterizado el producto de la reacción, ésta se llevó a cabo bajo las condiciones reportadas por Chi-Ren y Mo-Hang, pero con adición de ácido acético glacial al 0.08% v/v. La concentración de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción fue determinada de acuerdo al anexo 1. En la figura 13 se muestra la concentración

³¹ Morrison T., T., y Boyd R. N., *Química Orgánica* Addison-Wesley Iberoamericana. México, (1995)

del ligante en el seno de reacción transcurridos diversos tiempos de reflujó. Como es claramente visible en la gráfica, la cantidad de 8-hidroxiquinoleína disminuye drásticamente en las tres primeras horas de reacción y no muestra cambios significativos en las 70 horas subse-

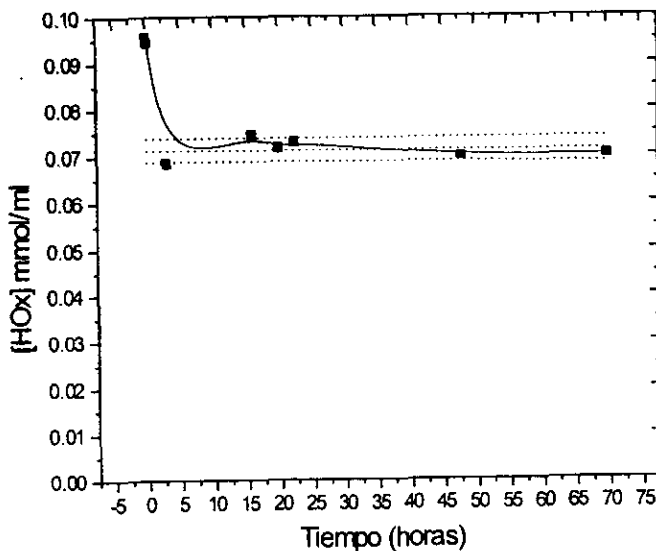


Figura 13. Variación de la concentración de 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción en función del tiempo de reflujó.

cuentes, por lo que se puede afirmar que, bajo las condiciones del presente trabajo, la máxima cuantitatividad de la reacción se alcanza rápidamente. A partir de los datos de concentración inicial y final es posible estimar que la concentración de 8-hidroxiquinoleína en fase sólida es de aproximadamente 0.75 mmol/g.

Con el fin de verificar el contenido de ligante adherido al sólido, 0.2 g de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel se valoraron potenciométricamente por adiciones de NaOH 0.01 M en medio NaNO₃ 0.1 M; para evitar posibles errores relacionados con la velocidad de liberación del H⁺ por parte de la 8-hidroxiquinoleína, cada adición del reactivo valorante se realizó hasta que el registro de pH de la solución permaneciera constante durante 5 minutos. La curva de valoración obtenida se presenta en la figura 14; en ella se observa un amortiguamiento constante del pH que, en un principio, no permite la determinación de un valor aproximado del

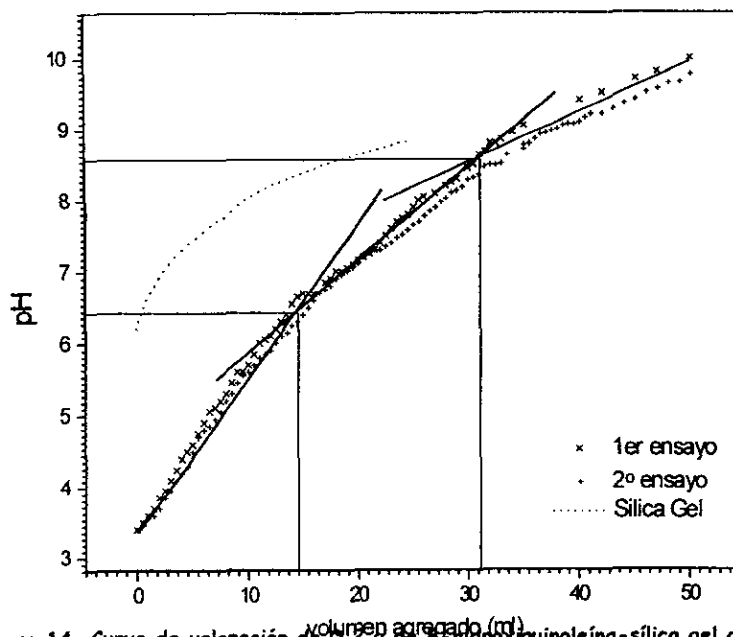


Figura 14. Curva de valoración de 0.2 g de 8-hidroxiquinoleína-silica gel con NaOH 0.01M en medio NaNO_3 0.1 M

contenido del ligante retenido en el sólido y, aunque no es posible determinar de manera precisa los valores de constantes de acidez condicionales, se pueden identificar 2 cambios significativos en las rectas tangentes a la curva. Comportamientos semejantes han sido previamente reportados para la valoración ácido-base de proteínas³², donde tales cambios de pendiente se atribuyen a variaciones en la carga neta del analito, definiéndose como punto "iso-eléctrico" (PIE) el valor de pH en que el número de cargas positivas en el polielectrolito es igual al de negativas en el mismo. Experimentalmente el PIE es aquel donde se intersectan las rectas tangentes, por lo que de esta manera es posible identificar dos PIE's en la valoración de la 8-hidroxiquinoleína-silica gel (6.4 y 8.5), y que puede ser indicativo de la desprotonación del ligante por la adición de NaOH. Sin embargo, el hecho de que no se observe un punto de equivalencia formal durante el transcurso de la valoración, puede ser indicativo de un cambio de las propiedades ácido-base del sólido en general durante el mismo transcurso de la neutralización,¹⁹ así como a la hidrólisis alcalina del soporte silíceo.³³ La comparación de la

³² Lehninger A., L. *Biochemistry* Worth Publishers, Inc, 2nd ed p 165, (1978)

³³ Ilker, R., K. *The chemistry of Silica* John Wiley, New York (1979)

curvas de valoración de la sílica gel modificada con aquella obtenida para sílica gel sin funcionalizar muestra diferencias significativas entre ambas. Sin embargo, la solubilidad de los productos en función del pH (figura 15) expresada como mg de Si por litro de solución (determinada por espectrometría de emisión atómica por plasma inductivamente acoplado), no muestra diferencias significativas, por lo que el comportamiento observado en la curva de valoración de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel sólo puede ser atribuido a la diferencia en densidad de carga superficial entre ambos sólidos debida a la presencia del agente quelatante.

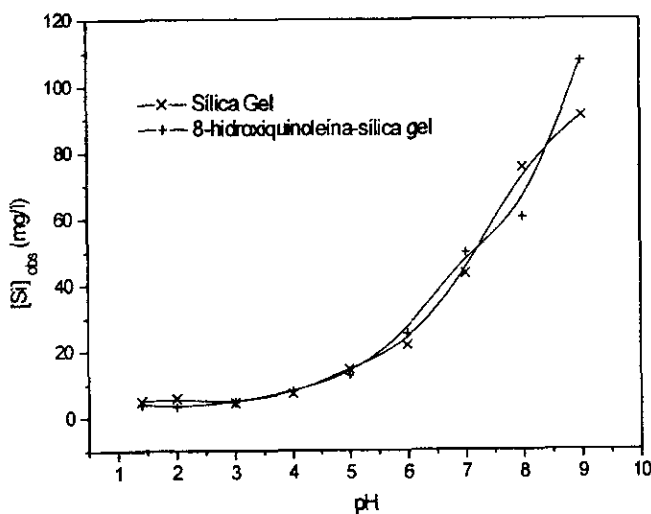


Figura 15. Influencia del pH del medio en la solubilidad del soporte modificado y sin modificar, en NaNO_3 0.1M

Extracción en fase sólida: Los experimentos que se describen a continuación se realizaron con el propósito de evaluar a la sílica gel químicamente modificada como posible adsorbente de Cu(II) , Cd(II) , Zn(II) , Pb(II) y Fe(III) . Un estudio más detallado de la adsorción de estos cationes se presenta en el siguiente capítulo de este trabajo.

Para verificar las propiedades adsorptivas de la sílica gel químicamente modificada, se realizaron ensayos comparativos con el soporte original en diferentes medios acuosos para Cu(II) y Pb(II) . Los resultados que se presentan en la tabla 3 fueron obtenidos al poner en contacto 10 ml de una solución de 50 ppm de los cationes con 0.1 g de la fase sólida. Es posible

notar diferencias significativas entre ambos, ya que el aumento en el rendimiento de extracción es, en todos los casos, mayor cuando se utilizó la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel como fase sólida.

Medio	(A)		(B)		(C)	
	SiO ₂	8HSG	SiO ₂	8HSG	SiO ₂	8HSG
Pb(II)	0.5%	30%	0.8%	39%	1.2%	43%
Cu(II)	0.2%	22%	1.35%	30%	0.7%	40.57

Tabla 3. Porcentajes de extracción de Pb(II) y Cu(II) en diferentes medios acuosos, (A) = HNO₃ 1mM. (B) NaNO₃ 0.1 M pH = 4 (C) AcOH/AcO⁻ 0.1 M pH=4
SiO₂= Sílica gel ([M²⁺]₀ = 50 ppm)

Con el fin de observar la posible interacción catión-adsorbente, se obtuvieron los espectros de absorción FT-IR, después de haberlo puesto en contacto con soluciones de los diferentes cationes estudiados. Los espectros obtenidos muestran diferencias significativas con el de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel, principalmente en el intervalo de frecuencias comprendido entre 1700 y 1300 cm⁻¹ (figura 16), que como se ha mencionado con anterioridad, corresponden a las vibraciones de extensión y estrechamiento del anillo aromático. Dichas vibraciones parecen disminuir drásticamente en intensidad, con excepción de la que se encuentra en 1372 cm⁻¹, la cual, tanto para Cd(II), Cu(II) y Fe(III), se desplaza hacia mayores frecuencias (1384 cm⁻¹). Asimismo, se observa un refinamiento de la misma para los cationes con estado de oxidación +II. Han sido varios los autores que han investigado los espectros de absorción de radiación infrarroja de los complejos metálicos de la 8-hidroxiquinoleína, tanto en frecuencias bajas^{34,35,36} como altas,³⁷ y se ha asociado el comportamiento observado en los espectros con la formación de enlaces del tipo C=N→M.³⁸ La disminución drástica de los demás picos de absorción pueden atribuirse a la formación del enlace coordinado del ligante con el metal, por lo que, las vibraciones tipo "respiración" de los anillos aromáticos se verán impedidas.

³⁴ Magee R. J. y Gordon L. *Talanta* v.10 p.851, (1963), *ibid.* p. 961, *ibid.* p. 967

³⁵ Stone K. G., *J. American. Chem. Soc.* n.76 p.4997 (1954)

³⁶ Kozo, S., *J. American. Chem. Soc.* n.75, p5207 (1953)

³⁷ Nakamoto, K., y Onkati K., *Inorg. Chem.* n.10 p.798 (1971)

³⁸ Nakamoto, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds* 4th ed. John Wiley & Sons, New York 1986 part III

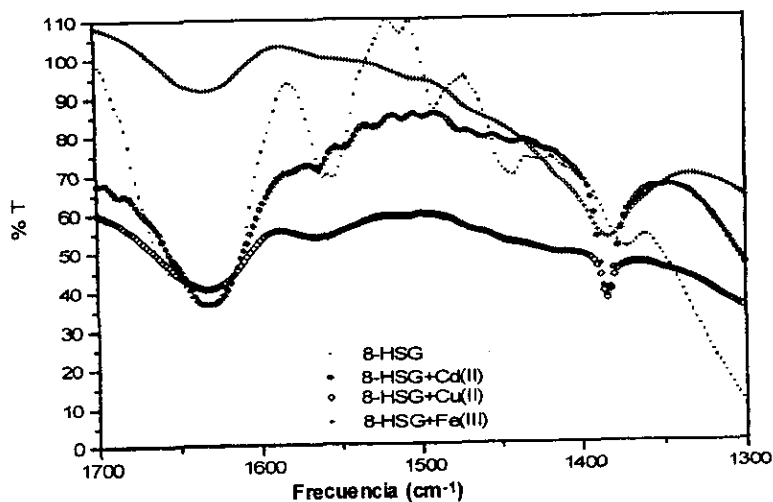


Figura 16. Espectros de absorción FT-IR del adsorbente en presencia de Fe(III), Cd(II) y Cu(II)

El análisis del adsorbente por medio de la microsonda de rayos X fue llevado a cabo con el fin de detectar posibles diferencias en la composición elemental en distintas zonas microscópicas del soporte, de forma que al compararlas entre ellas, se pudiera tener una idea sobre la homogeneidad en la distribución de los sitios de adsorción. Con tal fin se analizó el contenido de Cu en una muestra del adsorbente que previamente había sido puesta en contacto con una solución de este metal. Las zonas estudiadas se muestran en la imagen IV, mientras que en la figura 17 se presenta el espectro de emisión de rayos X típico de la muestra; en éste es posible observar la radiación característica de elementos tales como: silicio, cobre, cloro y zinc; estos últimos en los niveles de los límites de detección. En la tabla 4 se presenta el contenido de cobre en cada una de las 4 zonas analizadas, así como también el promedio, la desviación estándar y el intervalo de confianza ($\alpha = 0.05$) calculados para éstos. A partir de los cuales es posible demostrar que el contenido de Cu en las áreas analizadas no es significativamente diferente y, por lo tanto, se puede asumir que los sitios de adsorción se encuentran distribuidos de forma homogénea a lo largo de la superficie de la muestra estudiada.

Zona #	% Cu	
1	2.05	
2	1.90	
3	2.09	
4	2.04	
Prom	SD	2.02 0.082
Int. Conf.	0.081	

Tabla 4. Contenido de Cu normalizado en las zonas que se muestran en la Imagen 4.

Imagen IV. Zonas analizadas por microsonda de rayos X.
Aumento = 360X

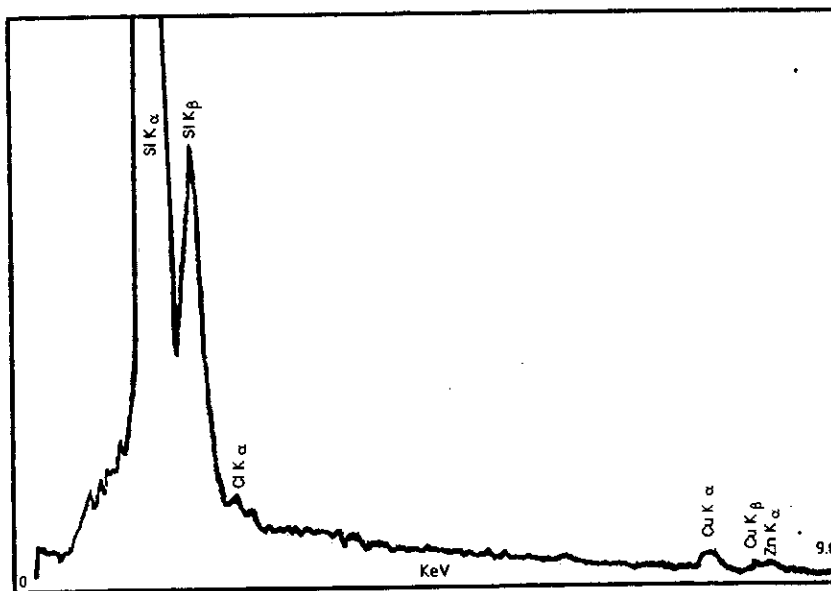
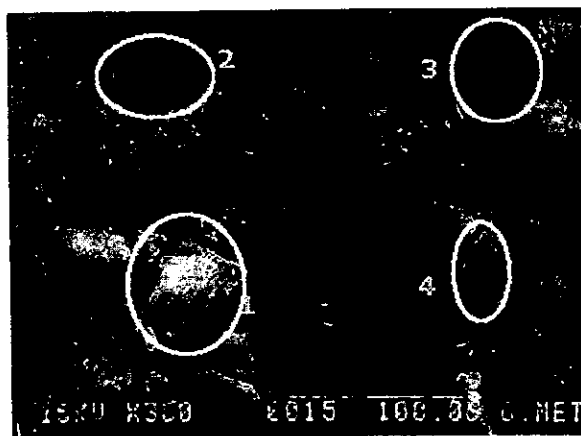


Figura 17. Espectro típico de emisión de rayos-X de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel con cobre adsorbido.

Desorción: Con el fin de evaluar la capacidad de regeneración de la sílica gel químicamente modificada, se realizaron una serie de experimentos donde se pusieron en contacto 10 ml de una solución de Cu(II) 50 mg/l en medio ácido acético/acetato 0.01 M pH 4.5 con 0.1 g del

sólido modificado. Una vez alcanzado el equilibrio, las fases fueron separadas y la acuosa analizada por espectrometría de absorción atómica. La concentración en fase sólida fue calculada por diferencia. Posteriormente la fase sólida resultante del experimento fue puesta en contacto con una solución de HCl 1 mol/l y posteriormente lavada con agua desionizada para eliminar el exceso de ácido adsorbido. Una vez tratada la fase sólida de esta manera, el procedimiento de adsorción-desorción se repitió hasta 5 veces con el fin de verificar un posible detrimento en la capacidad adsorptiva de la 8-hidroxiquinoleína-silica gel debida al proceso de regeneración. Los resultados se muestran en la tabla 5, en donde es posible verificar una disminución mínima en la capacidad de retención de la fase sólida debida a una posible hidrólisis ácida del sólido, sin embargo, el valor promedio de la concentración del catión, así como el intervalo de confianza calculado con un 95% de significancia, permiten afirmar que al tratar la sílica gel con HCl 1M es posible regenerar la capacidad adsorbente del material sin detrimento en la capacidad adsorptiva del material

# Repetición	0	1	2	3	4	5	Prom	Ic
[Cu] mmol/g	0.035	0.0347	0.034	0.034	0.033	0.0327	0.0339	$\pm 7.2E-4$

Tabla 5. Retención de Cu(II) tras varios procesos de regeneración de la 8-hidroxiquinoleína-silica gel con HCl 1M

IV. CONCLUSIONES.

La modificación de la superficie de la sílica gel fue lograda en dos pasos, como resultado, la capacidad de adsorción de Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) del material obtenido es significativamente mayor a la de la materia prima. El estudio por espectroscopía FT-IR y $^1\text{H-RMN}$ permite proponer dos especies retenidas, las cuales, aunque básicamente iguales, se diferencian por la presencia de un grupo etóxido no liberado por el agente silanzante. No se espera que la presencia de éstos grupos unidos a algunos sitios de adsorción altere de manera substancial el comportamiento de éstos frente a los diversos cationes estudiados.

Con respecto a la retención de la 8-hidroxiquinoleína por aminometilación, es importante mencionar que, aunque no se cuenta con evidencia inequívoca de que la estructura propuesta en la figura 6 se haya formado. Los resultados obtenidos por espectroscopía FT-IR

confirman la presencia del ligante en el sólido obtenido en la segunda reacción, así como la participación activa de éste en el proceso de adsorción de los cationes estudiados. Por otra parte, se demostró que el ácido acético cataliza la reacción de aminometilación de la 8-hidroxiquinoleína, de forma que el equilibrio se alcanza en tan sólo 3 horas. Esto es un avance considerable, ya que el método propuesto con anterioridad²⁰ requiere de hasta 20 veces más tiempo. Asimismo, la cantidad de 8-hidroxiquinoleína retenida (750 $\mu\text{mol/g}$) es mayor a la reportada por Chi-Ren y Mo-Hang²⁰ (500 $\mu\text{mol/g}$).

La valoración ácido-base de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel es compleja y significativamente distinta a aquella de la sílica gel utilizada como materia prima. La identificación de dos posibles PIE's sugiere cambios en el número de cargas presentes en la superficie y su relación con la presencia de la 8-hidroxiquinoleína en ésta, sin embargo, no pueden considerarse como puntos de "semi-equivalencia" (y por lo tanto calcular un contenido de ligante adsorbido) ya que el equilibrio de disolución del soporte silíceo tiene una participación importante durante el transcurso de la valoración.

Aunque no se realizó un estudio exhaustivo, la homogeneidad en la distribución de los sitios de adsorción puede ser inferida a partir del análisis por microsonda de rayos X. Es importante señalar que, para que éstos sean extrapolables a toda la muestra, es necesario aumentar el número de datos.

EXTRACCIÓN EN FASE SÓLIDA

I. - INTRODUCCIÓN

Una vez caracterizado el soporte modificado con 8-hidroxiquinoleína, el estudio de la extracción en fase sólida (EFS) se centró en la influencia de la composición del medio acuoso en el proceso de extracción y en la caracterización de éste. Así, variables tales como: pH, pL, [M], tiempo de extracción y masa de adsorbente fueron modificadas, de manera independiente, con el fin de observar el efecto de éstas sobre el coeficiente de reparto, elucidar y proponer las posibles especies que intervienen en el equilibrio de extracción, calcular la constante de dicho sistema y obtener las condiciones óptimas para la extracción de cada uno de los cationes estudiados.

En términos generales, la EFS puede ser descrita mediante el siguiente equilibrio químico¹:



donde la especie X es intercambiada entre dos fases diferentes e inmiscibles (la barra indica la presencia de X en la fase sólida). De manera similar a la extracción líquido-líquido, es posible definir un coeficiente de reparto que indique la relación de concentraciones de X entre ambas fases en el momento de separarlas:

$$D = \frac{[\bar{X}]}{[X]} = \frac{n_{\bar{X}}}{n_X} \left(\frac{V}{w} \right) \quad (1)$$

donde V es el volumen de la fase líquida (ml) y w la masa utilizada del adsorbente seco (g).

El proceso de EFS por adsorción sobre materiales a base de sílica gel puede explicarse por las interacciones que se llevan a cabo entre el soluto y la superficie del adsorbente. Recientemente Katz y Hayes² han descrito los diversos complejos que se pueden formar al interactuar un catión con la superficie de un óxido del tipo SiO₂, mientras que Charmas y Piasecky³ han reportado un refinamiento a dicho modelo de interacción. Sin embargo, los resultados que se presentan en la tabla 1-3 del capítulo anterior muestran que tales

¹ Al-Duri, B., y McKay G., "Prediction of multisolute adsorption equilibrium" en Modeling in environmental chemistry. S. E. Jørgensen (editor) Cap 10 p 335 (1992) Elsevier Science Publishers. The Netherlands

² Katz, L., E. y Hayes K., F. *J. Colloid Inter Science* n.170, p. 477 (1995)

interacciones son despreciables cuando la superficie de la sílica gel ha sido modificada con 8-hidroxiquinoleína. Asimismo, y de acuerdo a la funcionalización propuesta en el capítulo anterior, es posible proponer la formación en la fase sólida de los complejos que se ilustran a continuación:

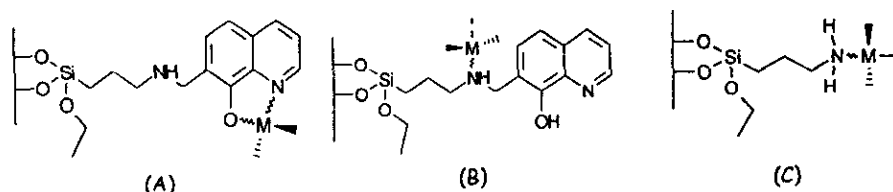
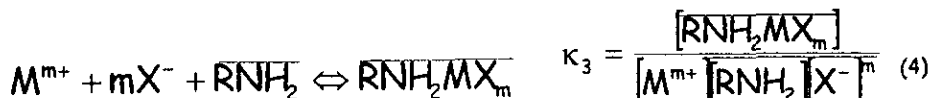
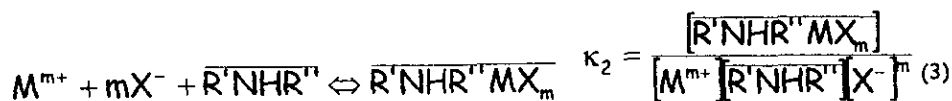
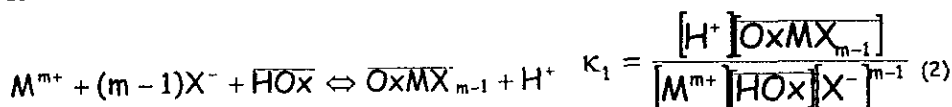


Figura 1. Tipos de coordinación para la adsorción de cationes por la sílica gel modificada

De esta manera, los principales equilibrios de EFS involucrados pueden ser los que se describen a continuación:



Donde el equilibrio responsable del proceso de adsorción puede ser uno o la suma de dos o más equilibrios. Cabe mencionar que la co-adsorción de X^{-} es indispensable para el mantenimiento de la neutralidad eléctrica de la fase sólida y puede encontrarse dentro o fuera de la esfera de coordinación del catión M . Es importante añadir que, dependiendo de las condiciones de pH del medio y la concentración inicial del adsorbato, la formación de complejos de M con las terminales hidroxilo de la superficie puede llegar a ser significativa.

La descripción e interpretación de los procesos de extracción en fase sólida requiere del trazo de isotermas de adsorción que permitan discernir sobre los posibles fenómenos físicos que se pueden estar llevando a cabo en la interfase sólido-líquido. A partir del análisis

³ Chamras R., y Piasecki W., *Langmuir* n.12 p.5458 (1996)

gráfico y visual de los datos es posible elucidar algunas características inherentes al sistema adsorbato-adsorbente en cuestión, diferenciar procesos tales como, adsorción en monocapa, bicapa, multicapas o capilar, así como también la posible equivalencia energética entre los diferentes sitios de adsorción⁴. De esta manera, se han propuesto diversas ecuaciones con el fin de describir y predecir los procesos de adsorción y desorción. Fritz y Shundler⁵ han propuesto una generalización empírica a tales ecuaciones que, en general, describe la mayoría de los sistemas sorbente-sorbato reportados, resumiéndolos en la siguiente ecuación general:

$$q_s = \frac{K[M]}{\partial + h[M]^\beta} \quad (5)$$

donde q_s es la cantidad adsorbida de M , ∂ es una constante dependiente del material adsorbente, h es un término proporcional al calor de adsorción y β es denominado como "factor de heterogeneidad del material", $[M]$ es la concentración del adsorbato al equilibrio y K es la constante termodinámica del equilibrio de adsorción. Si ∂ y β son iguales a 1, entonces la ecuación 5 representa al equilibrio de adsorción semejante al descrito por Langmuir, es decir:

$$q_s = \frac{K[M]}{1 + h[M]} \quad (6)$$

La ecuación 6 describe el proceso de EFS de M y asume que éste se adsorbe hasta llegar a un límite máximo equivalente a la formación de una monocapa de M alrededor del adsorbente. Asimismo asume que el 100% del proceso de retención de M se lleva a cabo a través de interacciones energéticamente equivalentes de éste con el adsorbente.¹ La obtención de los valores de K y h para cada sistema puede llevarse a cabo por medio de un ajuste por mínimos cuadrados de los datos experimentales o bien, suponiendo $\beta = \partial = 1$, a través de la linealización de los resultados de la siguiente manera:

$$\frac{1}{q_s} = \frac{h}{K} + \frac{1}{K[M]} \quad (7)$$

esto significa que a partir de un gráfico $1/q_s$ v.s. $1/[M]$ es posible obtener el valor de la constante K del equilibrio de adsorción.

⁴ Gregg S. J., y Sing K. S. W. *Adsorption, Surface Area and Porosity* cap 1 & 4 2nd. Edition. Academic Press., London., (1982)

⁵ Fritz, W y Schlunder, E. U. *Chem. Eng. Sci.* n.20 p 1279 (1974)

Si el valor $[M]$ es lo suficientemente pequeño, entonces la ecuación (6) se reduce a:

$$q_s = K[M] \quad (8)$$

por lo que es de esperar que, a bajas concentraciones de M , la cantidad de adsorbato presente en la fase sólida al equilibrio sea directamente proporcional a la concentración de éste en la fase acuosa. Por otra parte si la concentración inicial de M es lo suficientemente grande, entonces el adsorbente se saturará formando la monocapa del adsorbato y por lo tanto:

$$q_s = K/h \quad (9)$$

el cual será también el valor de capacidad máxima de retención de la fase sólida bajo las condiciones de trabajo ensayadas.

Por otro lado si en la ecuación (5) $\partial = 0$, entonces q_s se torna en:

$$q_s = a[M]^b \quad (10)$$

la cual es la expresión de un proceso de adsorción tipo Freundlich ($b = 1-\beta$), donde los sitios de adsorción no son energéticamente equivalentes y en cuya isoterma no se distingue una capacidad máxima de retención aparente.^{1,4}

Cinética de difusión en procesos de adsorción: El desarrollo que se presenta a continuación fue realizado por Helfferich⁶ para el estudio de resinas de intercambio iónico donde la velocidad de reacción está limitada por el transporte de iones a través de una capa pelicular denominada "capa de Nernst", la cual presenta composición diferente al bulto de la solución, asimismo, considera que la fase sólida está formada por partículas esféricas. Este modelo ha sido recientemente utilizado para el estudio de la cinética de adsorción en materiales silíceos funcionalizados con agentes quelatantes,⁷ con resultados satisfactorios.

Si la EFS es considerada análoga a un sistema en equilibrio de pseudo-primer orden del tipo:



utilizando el siguiente balance de materia, válido durante todo el proceso de adsorción,

⁶ Helfferich, F. "Ion Exchange Kinetics" en *Ion Exchange*. J.A. Marinsky, Editor. vol 1, cap 2. Marcel Dekker, New York (1966)

⁷ Horwitz, E., P., Chiarizia, R., y Alexandratos S. D. *Solvent Extr. Ion Exch.* n.13. p.831 (1994)

$$C = [M] + [M]w/V \quad (12)$$

donde C es la concentración total de M , se puede obtener que:

$$\frac{d[M]}{dt} = k_{ads}C - (k_{ads}(w/V) + k_{des})[M] \quad (13)$$

Si se impone como condición que al $t = 0$ entonces $[M] = 0$, al integrar la ecuación y reacomodo de los términos se obtiene que:

$$\ln\left(1 - \frac{(k_{ads}(w/V) + k_{des})[M]}{k_{ads}C}\right) = -(k_{ads}(w/V) + k_{des})t \quad (14)$$

si se define F como la fracción alcanzada del equilibrio transcurrido el tiempo " t ", es decir:

$$F_t = \frac{[M]_t}{[M]_{eq}} \quad (0 \leq F \leq 1) \quad (15)$$

se puede obtener la siguiente ecuación de velocidad de adsorción:

$$\ln(1-F_t) = -(k_{ads}(w/V) + k_{des})t = -k \cdot t \quad (16)$$

donde k (s^{-1}) es constante de velocidad de reacción. Helfferich ha demostrado también que para los procesos de extracción controlados por difusión en la capa de Nernst

$$k \propto \frac{\Delta C}{r_0 \delta \bar{C}} \quad (17)$$

donde Δ es el coeficiente de difusión de la especie extraída ($cm^2 \cdot s^{-1}$), C es la concentración en la solución del ion extraído ($mmol \cdot ml^{-1}$), \bar{C} la concentración en la fase sólida ($mmol \cdot g^{-1}$), δ el espesor de la capa de difusión (cm) y r_0 el radio de la partícula (cm).

El trazo de un gráfico $\ln(1-F)$ en función del tiempo de contacto entre las fases deberá ser una recta con ordenada al origen en cero y una pendiente negativa e igual a la constante global de velocidad del equilibrio de adsorción. Cabe mencionar que al presentarse los resultados de forma normalizada, las diferencias debidas a la cuantitatividad y estabilidad de las especies extraídas así como equilibrios colaterales a la adsorción son suprimidas, por lo que, con esta aproximación, es factible identificar posibles diferencias estrictamente ligadas a la cinética de adsorción de los diferentes cationes estudiados bajo las diversas condiciones ensayadas.

II. PARTE EXPERIMENTAL.

En todos los experimentos descritos a continuación se utilizó sílica gel modificada y conservada de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo anterior. Se prepararon disoluciones estándar con concentración de 10000 ppm de cada catión disolviendo el metal o nitrato correspondiente en HNO_3 y agua deionizada (resistencia específica 17 $\text{M}\Omega$); la concentración de las disoluciones resultantes fue verificada por comparación con estándares comerciales. Todos los ácidos y demás reactivos utilizados fueron grado analítico. La fuerza iónica de la solución fue ajustada con NaNO_3 0.1M. Cuando fue necesario el pH de la solución fue ajustado por pequeñas adiciones de HNO_3 o NaOH y registrado con un pHmetro Metrohm con electrodo de vidrio; el sistema fue calibrado con disoluciones amortiguadoras cada vez que fue utilizado.

El proceso de extracción se llevó a cabo por ensayos en lote utilizando indistintamente adsorbente nuevo o regenerado, y consistió en poner en contacto una masa conocida de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel (usualmente 0.1 g) con un volumen (usualmente 10 ml) de una disolución acuosa de concentración conocida de alguno(s) de los cationes estudiados. La mezcla se agitó con un agitador tipo "muñeca" marca Burrell modelo 60. Una vez transcurrido el tiempo de contacto programado para el experimento las fases fueron separadas por filtración al vacío. En los experimentos realizados para estudiar el efecto del pH del medio en el proceso de EFS, éste se ajustó al valor requerido adicionando pequeñas cantidades de HNO_3 o NaOH . Con el fin de evitar interferencias de equilibrios colaterales, así como la posible adsorción competitiva, no se adicionó ninguna sustancia amortiguadora de pH. Debido a que, en algunos experimentos, se observó cambio significativo en la concentración de H^+ en el transcurso de la extracción, ésta fue reajustada al valor requerido por adición de pequeñas cantidades de ácido o base fuerte y la agitación repetida hasta que no se registraran cambios importantes en el pH de equilibrio, entonces las fases fueron separadas y analizadas.

La concentración de los diferentes cationes en fase acuosa fue determinada por espectrometría de absorción atómica en la modalidad de flama de aire-acetileno o emisión atómica por plasma inductivamente acoplado; la cantidad adsorbida de cada catión fue calculada por diferencia de acuerdo a la siguiente expresión:

$$[\overline{M}] = ([M]_0 - [M]_{eq}) V_a / m$$

Los experimentos para estudiar la cinética de adsorción de los diferentes cationes se realizaron utilizando la técnica de extracción discontinua⁷, la cual consiste en separar las fases transcurridos diversos tiempos de contacto entre ambas. Los experimentos se realizaron en un cuarto de temperatura controlada (23 ± 2 °C). El tiempo transcurrido para la separación de fases para los demás experimentos fue determinado a partir de los resultados obtenidos en las experiencias referentes a la cinética de adsorción.

El trazo de isotermas de extracción se llevó a cabo en un cuarto a temperatura constante y controlada (23 ± 2 °C); la separación de fases se realizó transcurrido el tiempo de equilibrio establecido en experiencias previas y hasta que el pH de la fase acuosa no mostrara cambios significativos con el valor inicial. Debido a que no se adicionó ningún amortiguador de pH, el valor reportado para las isotermas corresponde al valor promedio de pH al equilibrio obtenido para todos y cada uno de los puntos de la isoterma, teniendo la precaución de que, para ser considerados, éstos no presentaran una dispersión mayor que 0.2 unidades.

III. RESULTADOS Y DISCUSION.

Los resultados que a continuación se presentan, muestran el efecto de diversas variables sobre la concentración de los diferentes cationes en la fase sólida, salvo cuando se define otra magnitud observable. En todos los casos la concentración se expresa como mmol de catión por gramo de adsorbente utilizado.

Determinación del tiempo de equilibrio y cinética de extracción: Con el fin de establecer el tiempo requerido por los sistemas estudiados para alcanzar el equilibrio, las soluciones se agitaron durante periodos de tiempo variables para los 5 cationes a diferentes valores de pH. Los resultados se presentan en la figura 2, donde es posible observar que, para todos los cationes, el aumento en la concentración del metal en la fase sólida alcanza un valor cercano al equilibrio transcurridos pocos minutos (~20min) de contacto entre ambas fases. Sin embargo, éste se asegura transcurridos cuando menos 30 minutos de agitación. En la tabla 1 se presentan los tiempos requeridos para el establecimiento del equilibrio, los cuales fueron utilizados en los demás experimentos para cada catión.

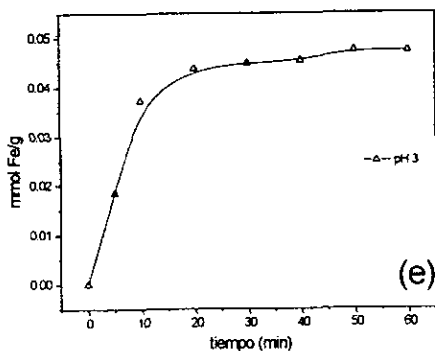
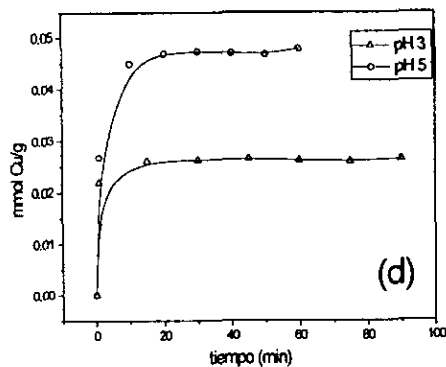
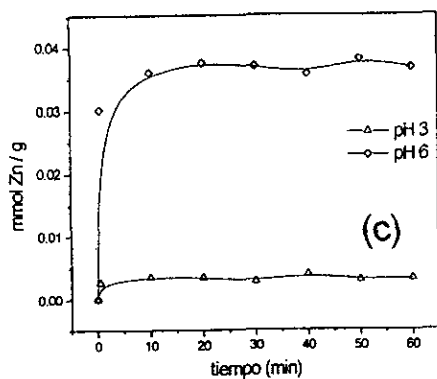
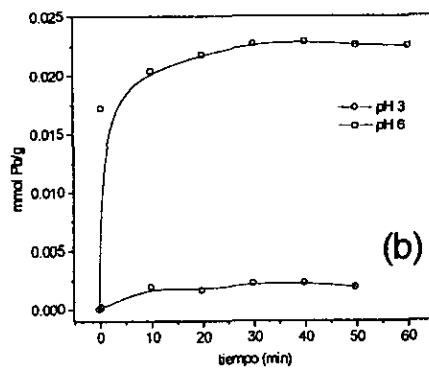
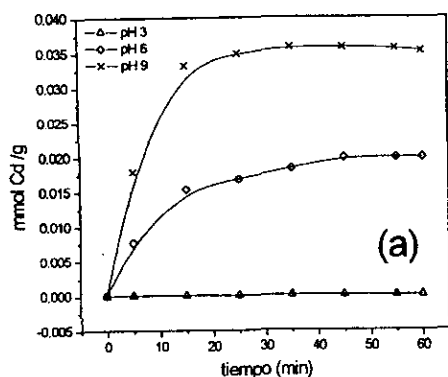


Figura 2. Tiempo de equilibrio de extracción en diferentes valores de pH para (a) Cd(II), (b) Pb(II), (c) Zn(II), (d) Cu(II) y (e) Fe(III). En cada caso $[M]_0 = 50 \text{ mg/l}$, $V = 10 \text{ ml}$, $W_{\text{sl}} = 0.1 \text{ g}$

cación	Fe(III)	Cd(II)	Cu(II)	Zn(II)	Pb(II)
Tiempo (min)	30	50	30	30	30

Tabla 1. Tiempos de equilibrio utilizados en los experimentos de EFS (también ver fig. 2)

Por otra parte, el análisis de los datos obtenidos en los experimentos anteriores, permite verificar que la cinética del proceso de extracción en fase sólida de Cu(II), Cd(II), Fe(III), Pb(II) y Zn(II) con 8-hidroxiquinoleína-silica gel en medio NaNO₃ 0.1 M, se encuentra controlada por la difusión de éstos iones a través de la capa de Nernst en la interfase sólido-líquido, ya que el gráfico $\ln(1-F)$ vs. t presenta un comportamiento lineal (figura 3), de acuerdo a lo establecido en la ecuación (16) para sistemas controlados por difusión pelicular⁷.

La comparación de los valores de pendiente de las gráficas que se presentan en la figura 3 (tabla 2) permite identificar posibles diferencias en la cinética del proceso de EFS.⁸ De esta manera, a partir de los valores de k obtenidos por regresión lineal de los datos experimentales ($\ln(1-F)$ vs tiempo), se pueden separar en tres grupos significativamente diferentes:

- 1) No se observa adsorción (Cd(II) y Zn(II) pH 3)
- 2) Se observa adsorción (Cd (II) pH 6, Cu(II) pH 3, Fe(III) pH 3, Pb(II) pH 3), $k = 0.08 \pm 0.015$
- 3) Se observa adsorción con mayor cuantitatividad que en los otros medios (Cd(II) pH 9, Cu(II) pH 5, Pb(II) pH 6) y Zn(II) pH 6) $k = 0.15 \pm 0.015$

Cación	Cu(II)	Cd(II)	Fe(III)	Zn(II)	Pb(II)
Medio					
pH 3	0.094	----	0.073	----	0.0897
pH 6	0.1613*	0.069	Xxxx	0.1355	0.1427
pH 9	Xxxx	0.1507	Xxxx	xxxx	xxxx

Tabla 2. Comparación de los diferentes valores de k obtenidos por regresión lineal. (xxxx= el catión no es soluble en el medio, ---- no se observó adsorción significativa) *pH 5 Debido a que los datos experimentales se encuentran normalizados, las diferencias observadas no pueden ser atribuidas al efecto de equilibrios colaterales (ácido base o de complejación) en la cuantitatividad del proceso de adsorción, por lo que las diferencias observadas pueden ser debidas a cambios en las condiciones de difusión de los cationes debidos a alteraciones en la

⁸ Chiarizia R., Horwitz E. P., Alexandratos S. D., *Solvent Extr. Ion Exch.* n.12, p.211 (1994)

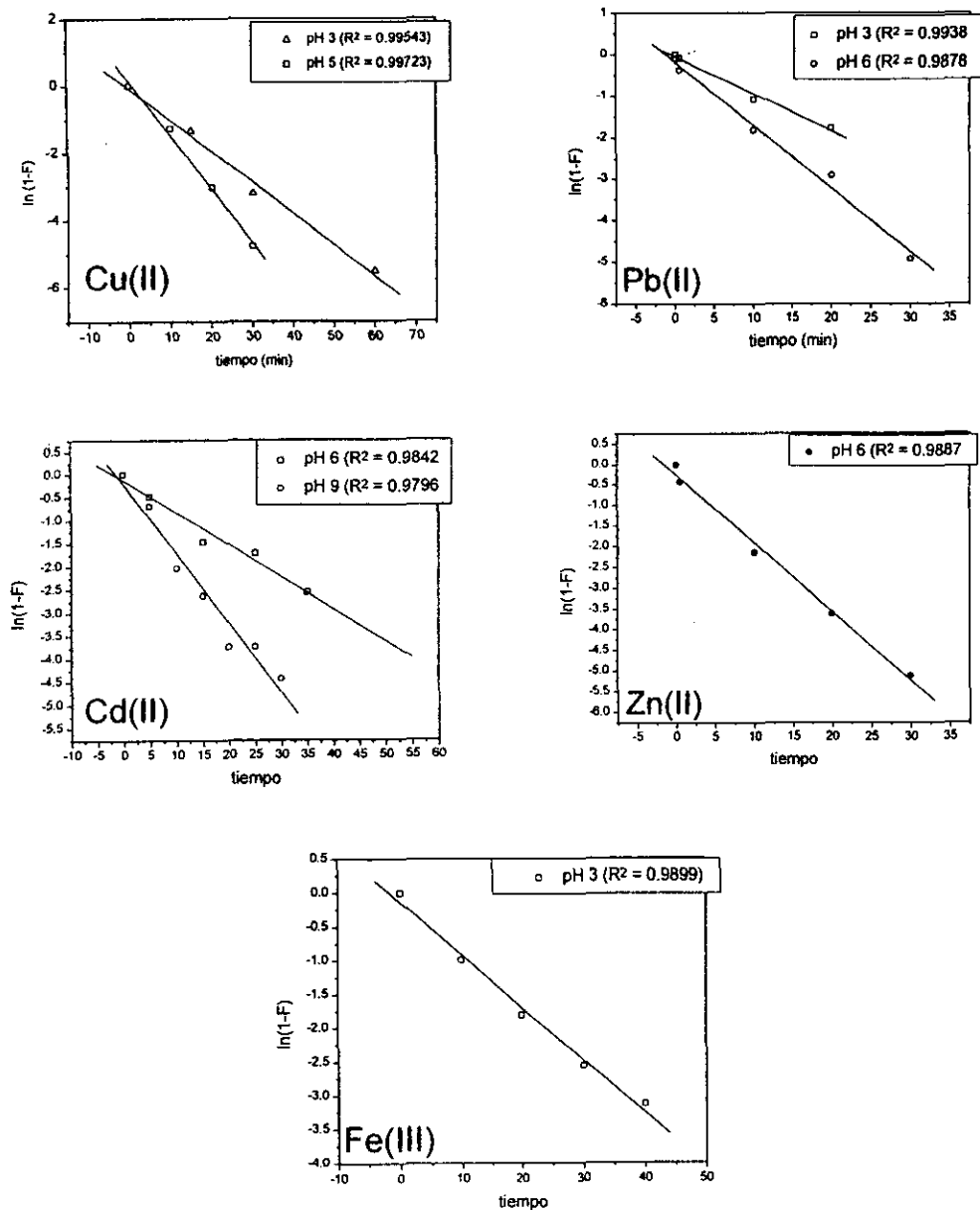
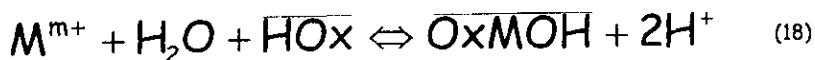


Figura 3. Cinética de difusión en el proceso de extracción en fase sólida para los cationes estudiados en medios acuosos en los que se observó adsorción significativa.

composición del medio pelicular o capa de difusión de Nernst asociados con la acidez del medio. Lo anterior significa que, en el intervalo de pH estudiado, el proceso de EFS se encuentra controlado por la difusión de los cationes a través de la capa de difusión de Nernst, que, sin embargo, se ve afectada directamente por la acidez del medio y la selectividad del ligante frente a los diferentes cationes.

Influencia del pH del medio: En la figura 4 se presenta el % adsorbido de cada metal en función del pH del medio una vez alcanzadas las condiciones de equilibrio; en el caso del Cu(II) se compara con el observado para la sílica gel sin funcionalizar. La marcada diferencia observada entre ambos materiales es indicativo de que la fracción funcionalizada del soporte es la principal responsable del proceso de extracción en fase sólida y, por lo tanto, la formación de complejos del catión con las terminales hidroxilo de la superficie^{2,3} puede ser despreciada en el intervalo de pH estudiado. Por otra parte, para todos los cationes, se observa un aumento en el rendimiento de extracción al incrementarse el valor de pH del medio, lo cual es de esperar de sistemas cuyo equilibrio de reparto sea semejante al de la ecuación 2 (p. 30). Sin embargo, cuando el pH del medio alcanza valores en los que predice la presencia significativa de complejos hidróxido del tipo $M(OH)_n^{m-n}$ en disolución (anexo 2), se observa que la fracción de metal extraído aumenta considerablemente. Lo anterior puede ser atribuido, en parte, a la formación de complejos entre el catión y las terminales hidroxilo de la superficie, similares a los reportados por Katz y Hayes⁴. Puesto que se observa un aumento significativo en el porcentaje de extracción en las mismas condiciones de pH para la sílica gel sin modificar, y que el aumento observado para la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel es mayor que aquel del soporte sin funcionalizar (20% vs. 7%), es posible inferir lo siguiente:

1. La extracción del complejo CuOx se ve favorecida por la desprotonación de la 8-hidroxiquinoleína y la estabilidad del complejo formado
2. El ión hidróxido está participando en el equilibrio de EFS como agente sinérgico y, por lo tanto, es factible pensar que complejos mixtos participan en el equilibrio de extracción. De acuerdo a lo anterior, el equilibrio de extracción que se llevaría a cabo en tales circunstancias es:



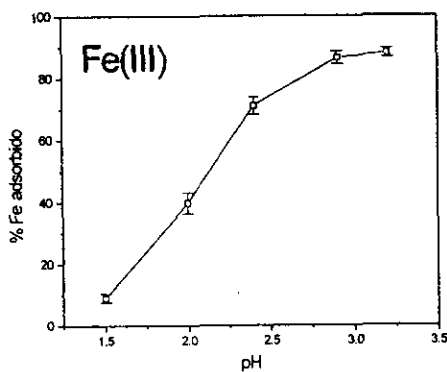
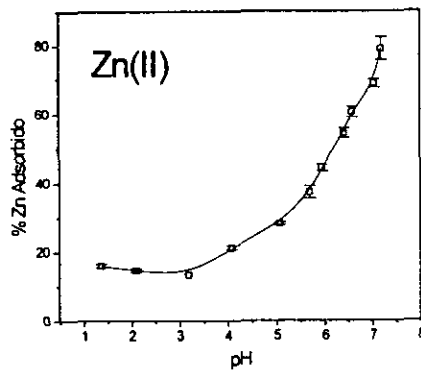
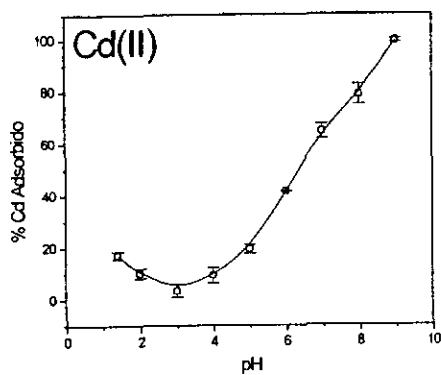
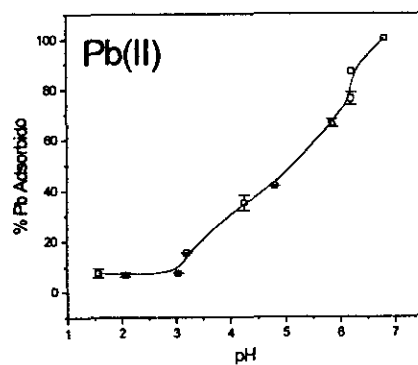
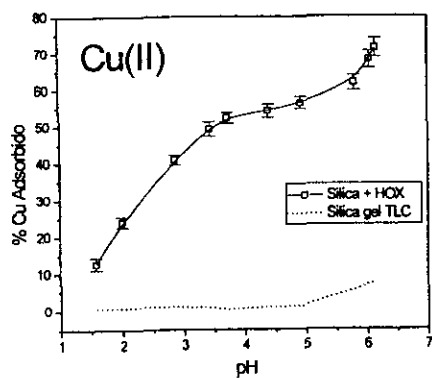
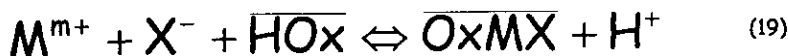


Figura 4. % de extracción en función del pH de equilibrio en el medio acuoso.

$[M]_0 = 50 \text{ ppm}$, $V = 10 \text{ ml}$ y $M = 0.1 \text{ g}$

Un análisis de la ecuación (18) podría sugerir la posibilidad de un equilibrio más general de extracción representado por:



donde X^{-} es un anión capaz de formar complejos en disolución acuosa con M^{m+} . Dicha aseveración obtiene soporte al considerar que, en todo momento, la fase sólida debe ser eléctricamente neutra, por lo mismo, MX debe ser, preferentemente, una especie monocargada

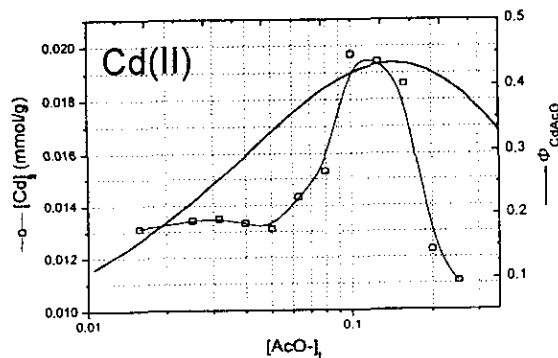
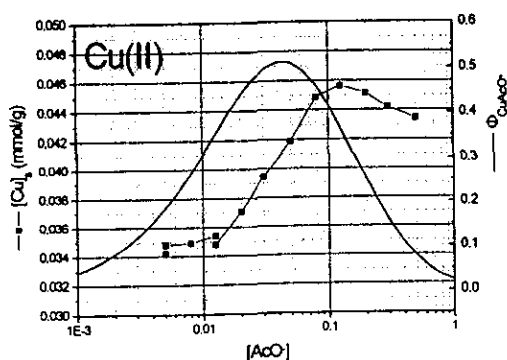


Figura 6. - Concentración de Cu(II) y Cd(II) en fase sólida en función de la concentración total de AcONa (Φ_{MX} = línea continua. Resultados experimentales = \square)

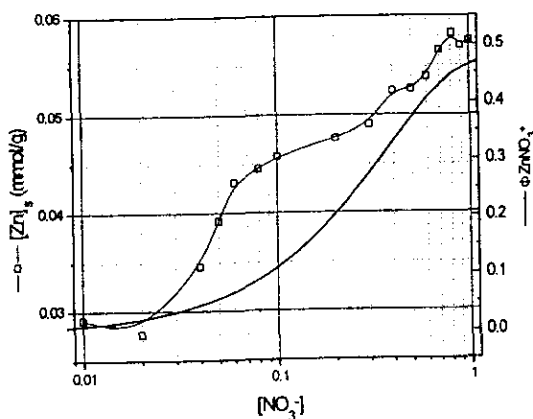


Figura 7. - Concentración de Zn(II) en fase sólida en función de la concentración de NaNO_3 en solución. (Φ_{MX} = línea continua. Resultados experimentales = \square)

Con el fin confirmar lo anterior, se diseñó una serie de experimentos en los cuales el pH de la solución garantizara que el catión no se encontraba complejoado por el ion hidróxido, pero si por un tercer anión (acetato o nitrato). Se estableció un intervalo de concentraciones en el que el complejo monocargado predominaba sobre las demás posibles especies de M en disolución, esto de acuerdo a los diagramas de distribución de especies que se presentan en el anexo 2. Tales experimentos se realizaron para Cu(II) y Cd(II) en medio acetato de sodio, pH 4.5 y

para Zn(II) en medio NaNO_3 mol·l⁻¹, pH 5. En las figuras 6 y 7, respectivamente, se traza la gráfica de concentración del catión en la fase sólida una vez alcanzado el equilibrio en función de la concentración total del anión complejante en la solución. Estos se contrastan con el diagrama de predominio de especies calculado para disoluciones de composición similar. Como se observa para los cationes estudiados, la concentración de éstos en la fase sólida varía de forma directa con la proporción del complejo monocargado en disolución. Jezorek y colaboradores⁹ han demostrado que la EFS de Cu(II) con 5-fenilazo-8-hidroxiquinoleína sílica gel corresponde a una relación molar 1:1 aproximadamente; aunque el adsorbente utilizado por ellos es diferente (Figura 1-1) al del presente trabajo (diferente soporte y menor capacidad de intercambio), es posible asumir que la relación metal/ligante será semejante ya que, al considerar la máxima concentración de 8-hidroxiquinoleína en fase sólida (0.75 mmol/g), así como el área reportada por el fabricante (490 m²/g), se puede inferir que es poco probable que dos terminales funcionalizadas se encuentren lo suficientemente cerca para coordinar a un ión metálico de la forma que se ilustra en la figura 8.a. Dado que en todo momento debe observarse la electroneutralidad, entonces los complejos que se presentan en la figura 8.b y 8.c deben ser los que se encuentran en la fase sólida, donde A⁻ es un anión que no compleja a M y se encuentra adsorbido por una interacción electrostática, mientras que X es capaz de formar enlaces coordinados con M. Asimismo no es posible descartar la presencia de los que se ilustran en la figura 1.b. y 1.c. (p. 29) sin embargo, dado que la formación de enlaces N→M no es favorecida en medios acuosos¹⁰, la participación de estos complejos en el proceso de EFS no debe ser muy importante en las condiciones ensayadas hasta este momento.

Aunque estudios previos¹¹ proponen que el incremento en la concentración del medio iónico tiene como consecuencia la disminución en la eficiencia del sistema de extracción, el comportamiento observado en las figuras 6 y 7 no puede ser atribuido a cambios drásticos en las interacciones soluto-solvente debidos a la variación en el valor de la fuerza iónica de la solución. La extracción de cationes metálicos por la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel puede ser

⁹ Jezorek, J., R., Fulcher, c., Crowell M. A., Bayliss R., Greenwood B., y Lyon J. *Anal Chim Acta* n.131 p.223 (1981)

¹⁰ Schmidt, V. S. *Amine Extraction*. Israel Program for Scientific Translations. Jerusalem (1971)

¹¹ Persaud, G., y Cantwell, F., F., *Anal Chem* n. 64, p. 89 (1992)

explicada por la formación de los complejos arriba mencionados, a través de un equilibrio semejante a (19)

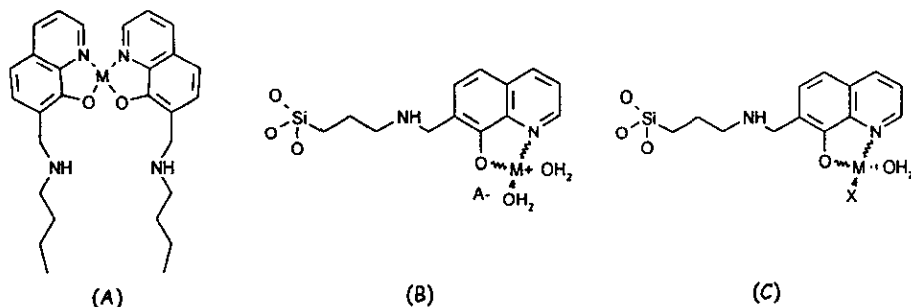


Figura 8.- Especies de M extraídas en fase sólida.

Isotermas de Adsorción: En páginas anteriores del presente capítulo, se ha mencionado la importancia de este tipo de experimentos, así como algunos de los resultados que se pueden obtener. Con el fin de obtener tal información, se trazaron las isotermas de adsorción para Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III) en medios no amortiguados en pH, y de forma que los cationes no precipitaran como el hidróxido correspondiente. Dichos resultados se presentan en las figuras 10-14 para todos los cationes a diferentes valores de pH. En todas ellas es posible constatar que, a concentraciones pequeñas del catión (5×10^{-5} - 3×10^{-4} mol/l) en solución, $[\bar{M}]_{eq}$ sigue un comportamiento lineal de acuerdo a lo expuesto en la ecuación (8). Asimismo, al incrementar M se observa la formación de una meseta correspondiente a la saturación de todos los sitios de adsorción disponibles (ecuación 9).

En el caso del Pb(II), es posible distinguir la formación de una segunda meseta (figura 12-A), que puede ser indicativa de un posible segundo sitio de adsorción energéticamente diferente del primero y que puede ser explicada por la posible formación de un complejo doble semejante al que se ilustra en la figura 9. La formación de la segunda capa de adsorción (subcapa) por formación de este tipo de complejos se encuentra justificada en el hecho de que la segunda "meseta" aparece hasta que la concentración del metal en fase sólida alcanza un valor cercano al doble del observado para la primera capa.

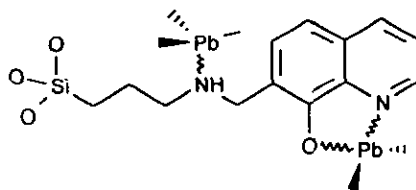


Figura 9. Complejo formado a concentraciones relativamente altas de Pb(II)

Es importante hacer notar que, para todos los cationes, se obtiene una eficiencia de adsorción relativamente baja en relación con el contenido de 8-hidroxiquinoleína en la fase sólida (0.75 mmol/g); lo anterior puede atribuirse al intervalo de pH (2-7) estudiado, en el cual la fracción de ligante completamente desprotonada (Ox^-) en relación a la protonada (HOX y H_2Ox^+) es pequeña.

Las isotermas obtenidas cuando el pH del medio es igual a 2, presentan un comportamiento anómalo, pero similar entre todos los cationes bivalentes, tanto a bajas como altas concentraciones de M . Como es posible observar en las figuras 10-14, la concentración máxima del catión adsorbido supera a aquella que se obtiene a valores de pH menos ácidos. Cabe mencionar que isotermas semejantes a éstas han sido reportadas en sistemas de equilibrio gas-sólido, cuando se presenta el fenómeno denominado como "condensación capilar"^{1,4}. Aunque no es posible relacionar directamente los fenómenos que suceden en estado gaseoso (que pueden ser el resultado del efecto de la presión y temperatura del sistema) con lo observado para la adsorción de electrolitos.

Cabe mencionar que la adsorción "inexplicable" de cationes en medios ácidos ha sido observada también para TiO_2 ¹², sin que se haya encontrado una explicación razonable.

Es interesante estudiar de manera independiente la isoterma de adsorción de Fe(III) en este medio. Cuando la concentración inicial de este catión es pequeña, se observa la formación de una isoterma tipo Langmuir, sin embargo, cuando $[Fe(III)] > 1$ mmol/l, la concentración de éste se incrementa en la fase sólida, que, contrario a los cationes bivalentes estudiados, no puede atribuirse a la formación de un complejo semejante al que se ilustra en la figura 9. El trazo de

¹² Vassileva E., Proinova I., y Hadjiivanov K. *Analyst* v.121, p 607 (1996)

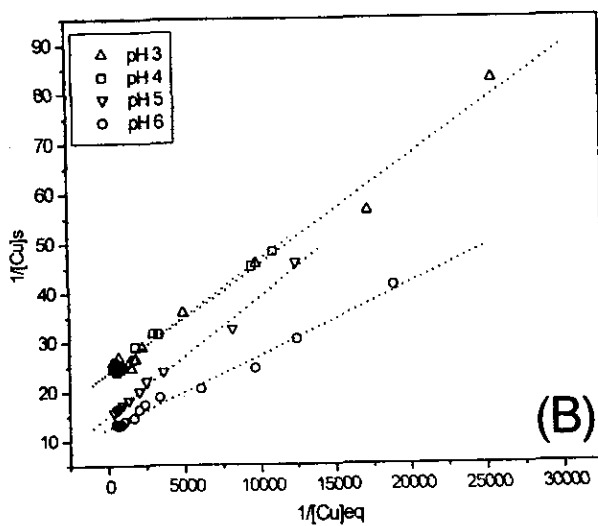
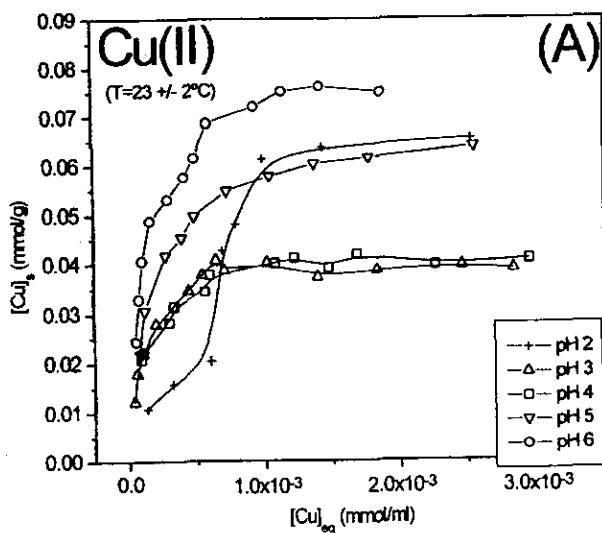


Figura 10. (A) Isothermas de Adsorción de Cu(II) a diferentes valores de pH.
 (B) Linealización de isothermas de acuerdo a la ecuación 7

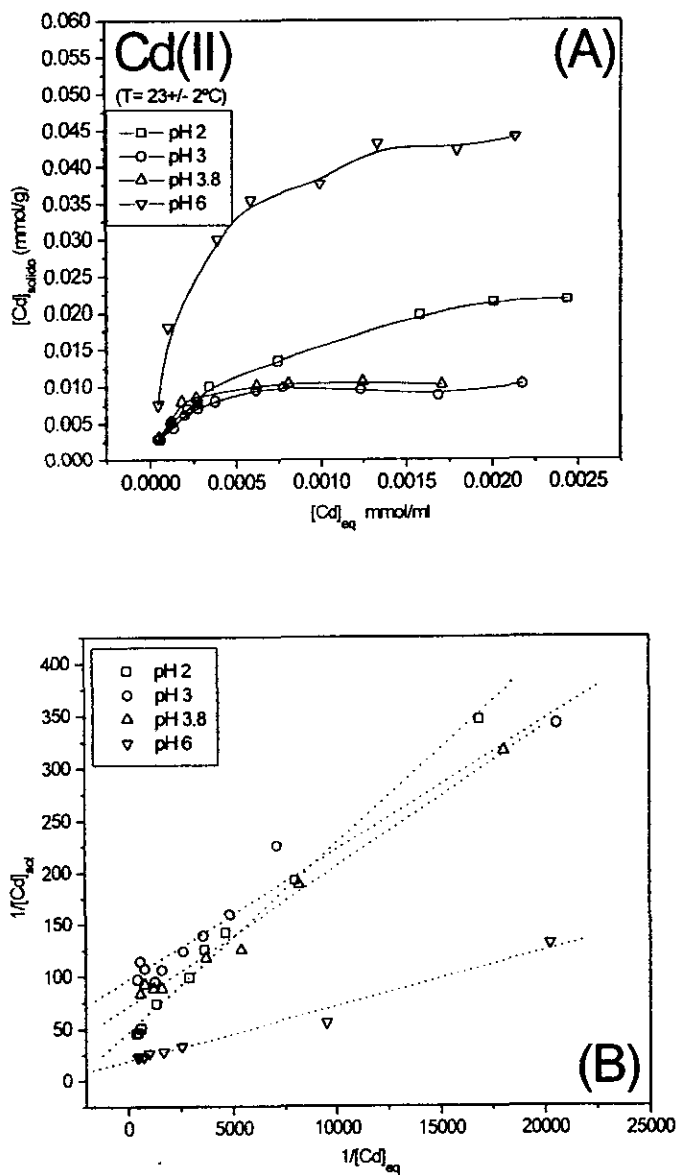


Figura 11. (A) Isothermas de Adsorción de Cd(II) a diferentes valores de pH
 (B) Linealización de isothermas de acuerdo a la ecuación 7

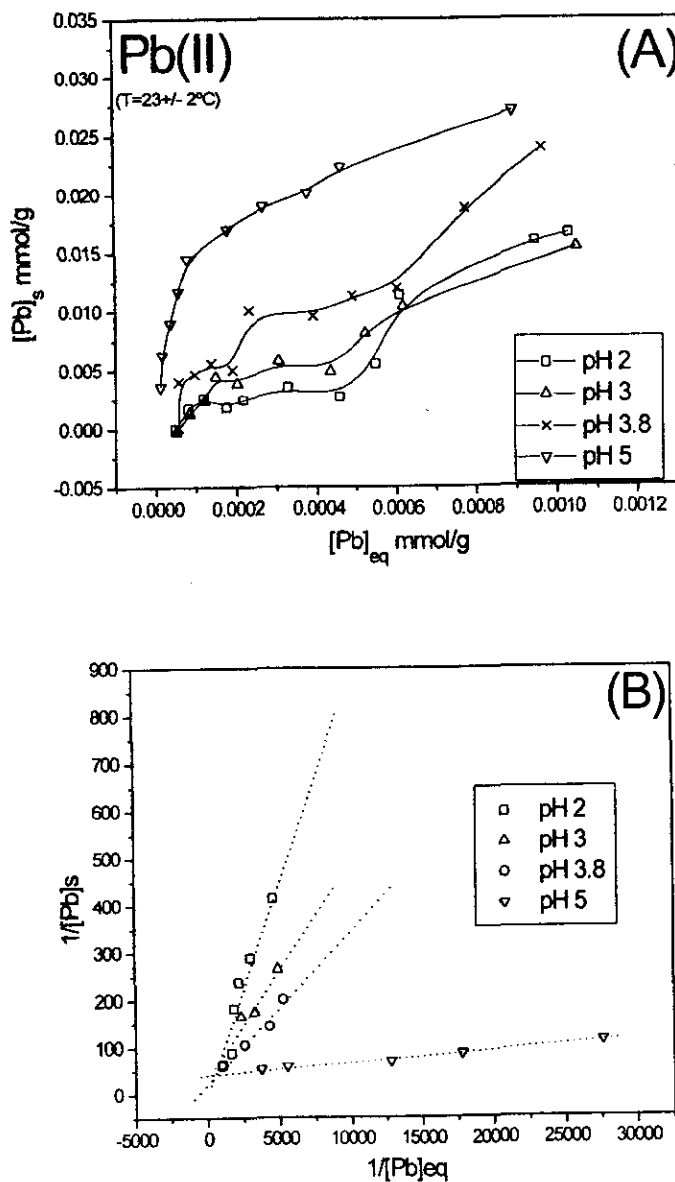


Figura 12. (A) Isothermas de Adsorción de Pb(II) a diferentes valores de pH.
 (B) Linealización de isothermas de acuerdo a la ecuación 7

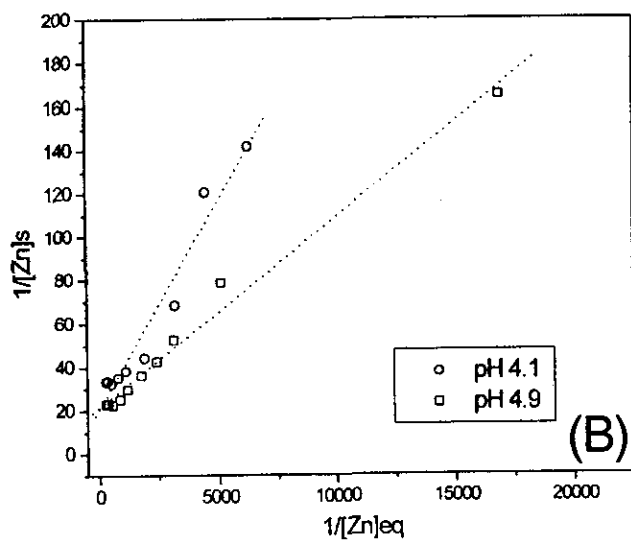
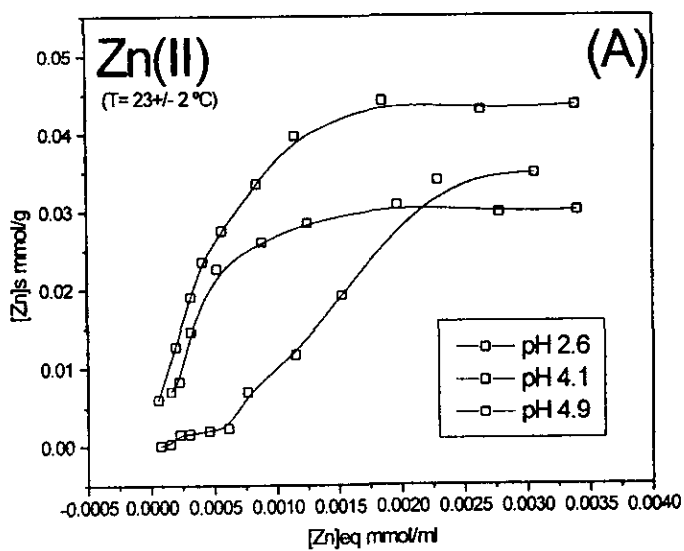


Figura 13. (A) Isothermas de Adsorción de Zn(II) a diferentes valores de pH.
(B) Linealización de isothermas de acuerdo a la ecuación 7

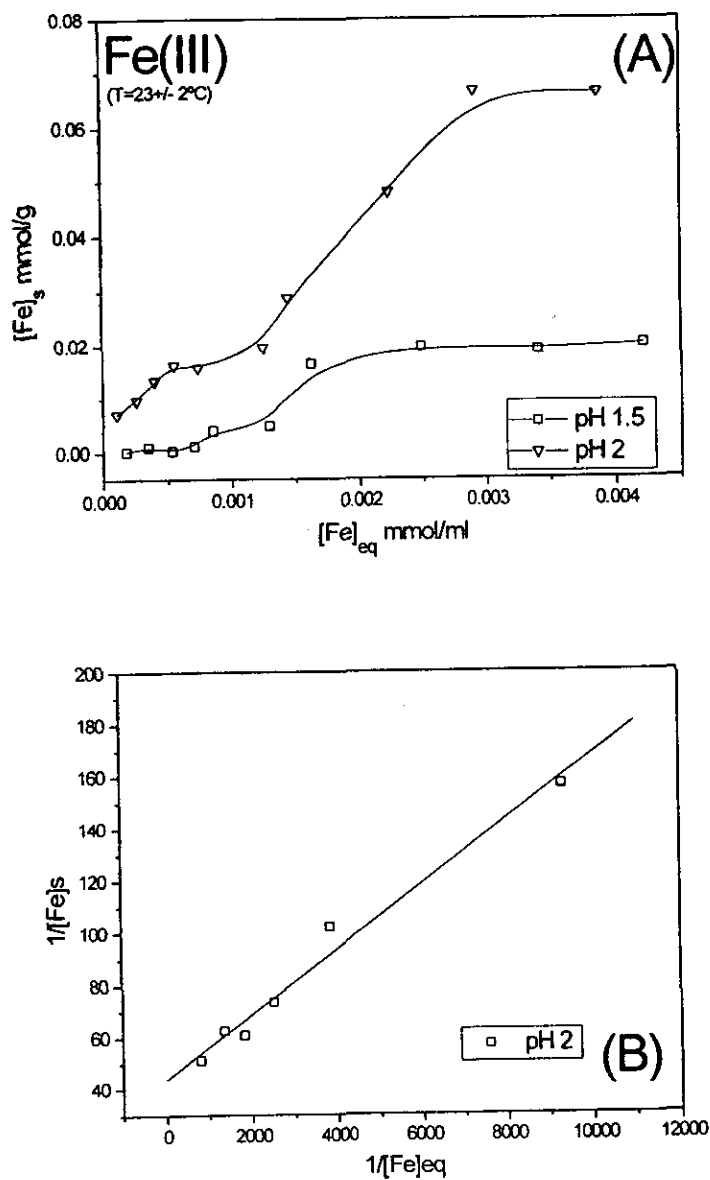


Figura 14. (A) Isothermas de Adsorción de Fe(III) a diferentes valores de pH
(B) Linealización de isothermas de acuerdo a la ecuación 7

Catión	A	B	r ²	K'/h	Log K'	Intervalo de M
Fe(III) pH 2	43.73	0.01241	0.9893	0.0228	1.90 ± 0.02	10 ⁻⁴ , 10 ⁻³
Cu(II) pH 3	23.67	0.0021	0.9922	0.042	2.67 ± 0.01	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
pH 4	23.65	0.00227	0.9942	0.042	2.65 ± 0.03	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
pH 5	14.99	0.00239	0.9947	0.066	2.62 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
pH 6	12.49	0.00148	0.9854	0.080	2.82 ± 0.04	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
Cd(II) pH 2	46.47	0.018	0.9957	0.0215	1.74 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
pH 3	96.82	0.012	0.9746	0.0103	1.92 ± 0.008	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
PH 3.8	71.13	0.013	0.9939	0.0140	1.88 ± 0.01	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
pH 5	18.87	0.0052	0.9881	0.0529	2.28 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.7}
Zn(II) PH 4.1	20.32	0.0192	0.9878	0.0492	1.71 ± 0.015	10 ⁻⁴ , 10 ^{-2.5}
pH 5	21.43	0.0087	0.9935	0.0466	2.06 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-2.5}
Pb(II) pH 2	5.8	0.088	0.9834	0.172	1.05 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-3.7}
pH 3	20.22	0.032	0.9944	0.049	1.49 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-3.7}
PH 3.8	31.43	0.042	0.9868	0.0318	1.37 ± 0.02	10 ^{-4.3} , 10 ^{-3.7}
pH 5	40.01	0.0026	0.9818	0.0249	2.58 ± 0.02	10 ^{-4.4} , 10 ^{-3.45}

Tabla 3.- Resultados de la linealización de las isotermas de adsorción de acuerdo a la ecuación (7) (significancia = 0.05) se presenta el intervalo de concentraciones de M utilizado para el cálculo ($y = A + Bx$)

un diagrama de distribución de especies de Fe(III) en función de la concentración total de éste, calculado para un medio de composición semejante al utilizado para el trazo de la isoterma (anexo 2), permite inferir que el aumento de la concentración hierro en la fase sólida puede atribuirse a la adsorción de un complejo semejante al $Fe_2(OH)_2^{4+}$ en la superficie, ya que la formación de este complejo se ve favorecida precisamente cuando la concentración total del catión es mayor a 0.001 M. Cabe señalar que la correlación entre la formación de complejos hidróxido y la adsorción de cationes en superficies hidroxiladas ha sido reportada con anterioridad^{13,14}

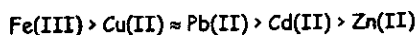
La obtención de la constante aparente de adsorción se llevó a cabo de acuerdo a la ecuación (7) para los sistemas en los que no se observó "condensación capilar" y a partir de los datos que componen la primera capa de adsorción (caso del Pb). Los resultados se observan en

¹³ Ilker, R., K. *The chemistry of Silica* John Wiley, New York (1979)

¹⁴ Guibal, E., Lorenzell, R., y Le Cloirec P. *Environmental Technology* v.16 n.2 (1995) p101

la sección (b) de las figuras 10-14 y se resumen en la tabla 3, donde también se reporta el valor de la constante de adsorción obtenida bajo las diversas condiciones de pH.

De esta manera, los valores reportados en la tabla 3 pueden asociarse directamente como la constante condicional del equilibrio de extracción propuesto en la ecuación 19. A partir de estos valores de constante, es posible proponer el orden de afinidad de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel por los diferentes cationes:



Extracción conjunta: Con el fin de observar posibles efectos de competitividad en el proceso de extracción en fase sólida, se estudió la EFS cuando todos los cationes se encontraban presentes en concentraciones equimolares (1.0 mM cada uno, 10 ml de fase acuosa y 0.1 g de sílica gel modificada) y en ausencia de Fe(III), ya que la baja solubilidad de este catión en pH mayores a 3, afecta de manera significativa el proceso de extracción. Previamente se comprobó que, bajo tales condiciones, el equilibrio de extracción se alcanza transcurridos 60 minutos de agitación. La influencia del pH en la extracción "conjunta" se

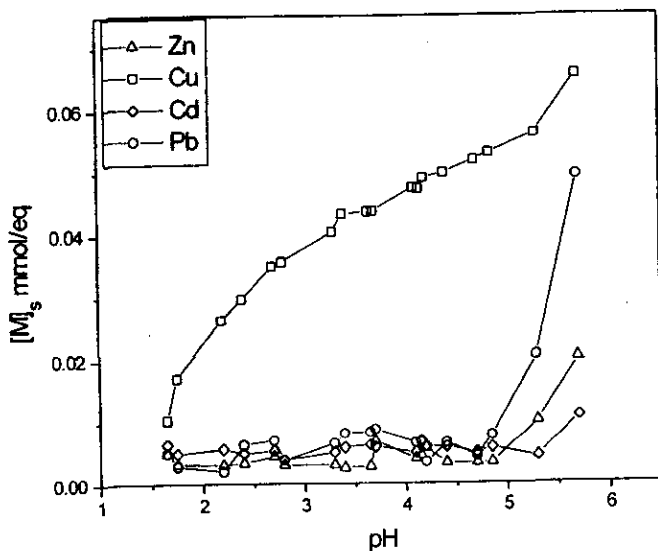


Figura 15. Efecto del pH del medio en la extracción conjunta. Concentración al equilibrio de M en la fase sólida.

presenta en la figura 15, donde se observa que, en comparación con la extracción "individual", la concentración de todos los cationes, con excepción del Cu(II) en fase sólida es significativamente menor a la observada en la extracción "individual". Asimismo, es contrastante el comportamiento de la extracción del Zn(II) y Pb(II) de manera individual y conjunta, ya que mientras en la primera, para ambos cationes, (figura 4) se observa una adsorción considerable en valores de pH relativamente ácidos (pH = 4, 5), ésta es prácticamente despreciable en presencia de los otros cationes. Este hecho puede ser debido a que la concentración de 8-hidroxiquinoleína en la sílica gel no es lo suficientemente mayor a la de todos los cationes en disolución como para promover que la extracción de cada ion metálico sea independiente de la presencia de otros iones metálicos.

Por otra parte, y de manera similar a las experiencias donde un solo catión se encuentra presente, la concentración del ion en la fase sólida (y por lo tanto el rendimiento de extracción) aumenta, cuando el pH del medio permite la existencia de complejos del tipo MOH_n^{m-n} , por lo que es posible extrapolar las hipótesis inferidas al respecto para los sistemas individuales a la extracción conjunta.

El trazo de isothermas de adsorción conjunta (figuras 16 y 17) en concentraciones equimolares de cada catión revela que cuando el pH del medio es 2, la cuantitatividad de la extracción es mayor que en medios de menor acidez. Por otra parte la adsorción en medios

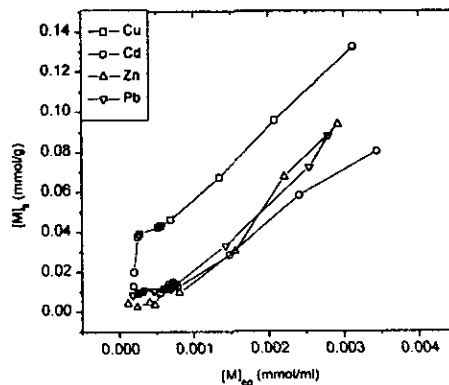
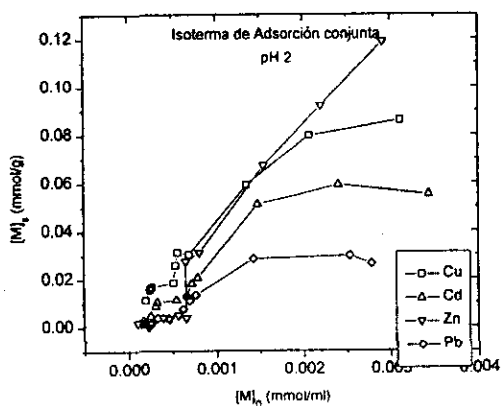


Figura 16. Isothermas de adsorción conjuntas pH 2 (izquierda) y 4 (derecha), esta última en ausencia de Fe(III)

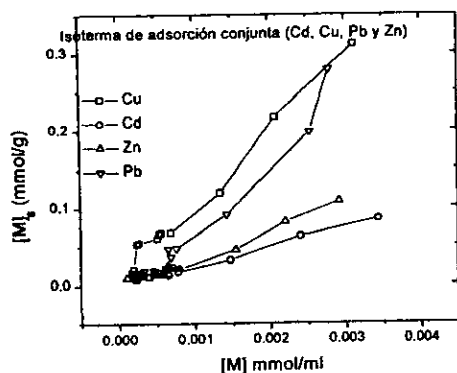


Figura 17. Isoterma de adsorción conjunta (pH 5.2)

lleve a cabo de una manera desordenada y se asemeje a una isoterma de adsorción tipo Freundlich (ecuación 10) donde la equivalencia energética entre los diversos sitios de adsorción no se cumple. Lo anterior puede ser consecuencia de la adsorción en subcapa propuesta para este sistema, esto es: una vez ocupados todos los sitios correspondientes a la primera capa de adsorción, la ocupación del segundo no podrá ser igual si el primero sitio ha sido previamente ocupado por otro catión diferente. De esta forma, en un sistema en el que se encuentran 4 cationes diferentes, es posible identificar 16 diferentes procesos de adsorción así como igual número de complejos formados. De acuerdo a lo anterior, se esperaría también que este comportamiento se reflejara en una adsorción con un máximo aproximadamente al doble de la concentración de M en la fase sólida, tal y como se observa en el caso de la extracción individual, lo cual no se observa. Lo anterior sería cierto si se considera que la reacción de aminometilación de la 8-hidroxiquinoleína (segundo paso de la funcionalización de la superficie de la sílica gel) es 100% cuantitativa y que, por lo tanto, ningún grupo γ -aminopropil se encontrara libre en la superficie. Sin embargo, en el presente trabajo no se cuenta con evidencia experimental que permita sostener tal aseveración, por lo que la formación de complejos semejantes a los que se ilustran en la figura 1.C pueden estar contribuyendo al proceso global de adsorción cuando la concentración de iones metálicos adsorbibles en la solución es lo suficientemente alta.

ligeramente menos ácidos, pH 4 y 5.2, (figura 16 derecha y 17) es significativamente diferente a aquella observada para los cationes de manera individual. Como es posible constatar, cuando la concentración de metal adsorbible es pequeña, la isoterma puede ser descrita por la ecuación (6), sin embargo, el incremento de la concentración inicial de M tiene como consecuencia que el proceso de adsorción se

IV. CONCLUSIONES.

La extracción en fase sólida de los cationes estudiados con la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel puede ser explicada por un modelo de adsorción cuya cinética se encuentra controlada por el transporte de los iones metálicos a través de la denominada "capa de Nernst" y el pH del medio. Los diagramas logarítmicos $\ln(1-F)$ en función del tiempo de extracción permiten afirmar que, en el sistema estudiado, el pH del medio es una variable importante que no puede ser despreciada, ya que influye de manera directa en la cinética de extracción. La velocidad del equilibrio de adsorción, de los cationes estudiados muestra una clara dependencia con el grado de acidez del medio acuoso, que afecta de manera directa las condiciones de difusión de los cationes a través de la capa de Nernst.

Han sido pocos los reportes en la literatura sobre las especies involucradas, así como el efecto de diferentes agentes complejantes en el proceso de extracción en fase sólida. Aunque la formación de complejos mixtos, o la co-sorción de aniones, es de esperarse para sistemas de EFS de cationes bi y trivalentes, y en los cuales el impedimento físico inhibe la formación de complejos neutros con el ligante retenido, no se han encontrado reportes previos que soporten lo propuesto en el presente trabajo en ese respecto, sin embargo, la evidencia experimental permite aseverar que la adsorción de complejos monocargados, así como la posterior formación de los correspondientes complejos mixtos (figura 8.a. y 8.b) se lleva a cabo. Con el fin de robustecer esta aseveración, sería interesante estudiar la adsorción de cationes con estado de oxidación +1 capaces de formar complejos con la 8-hidroxiquinoleína., donde el efecto de aniones complejantes deberán disminuir la cuantitatividad del proceso de extracción en fase sólida.

Aunque se comprobó que el producto de la funcionalización de la superficie es el principal responsable de la adsorción observada de los diferentes cationes, la formación de complejos semejantes a los reportados por Katz² y Charmas³ no puede ser despreciada cuando el pH del medio es lo suficientemente alcalino que permita la interacción entre el catión y las terminales hidroxilo de la superficie del tipo $M(OH)_n^{m-n}$ y, por lo tanto, colaborar significativamente en el proceso global de adsorción. Lo anterior podría considerarse como una alternativa atractiva con el fin de aumentar la capacidad de retención del adsorbente, sin embargo, la disolución del soporte silíceo en tales medios impide cualquier ensayo práctico en tales condiciones.

El trazo de las isotermas de adsorción permitió calcular valores aproximados de la constante del equilibrio global de adsorción y la capacidad máxima de retención bajo diversas condiciones de acidez del medio acuoso en el intervalo de concentraciones comprendido entre 5×10^{-5} y 3×10^{-4} molar. El orden de afinidad mostrado por el adsorbente utilizado en el presente trabajo es, como era de esperarse, el mismo que la estabilidad previamente reportada de los complejos 1:1 con 8-hidroxiquinoleína.¹⁵ Con respecto a las isotermas observadas para los cationes bivalentes en pH = 2, cabe mencionar que hasta el momento no se cuenta con una interpretación capaz de explicar de manera razonable lo observado en las isotermas, sin embargo, es posible inferir que se trata de un fenómeno relacionado con la naturaleza del soporte y no con la funcionalización de la superficie de éste, ya que la "condensación" se observa para todos los cationes estudiados, tanto de manera individual como conjunta.

Con respecto a la extracción conjunta, es importante señalar que la eficiencia de la extracción en función del pH del medio es sensiblemente menor a la observada en la extracción individual, el patrón obtenido en función de la acidez del medio es significativamente diferente para todos los cationes ensayados, con excepción del Cu(II) que, a su vez, forma los complejos de mayor estabilidad con el ligante retenido. La aparente disminución de la capacidad adsorptiva de la 8-hidroxiquinoleína-sílica gel en condiciones de extracción conjunta pueden deberse a que, en realidad, el ligante no se encuentra en la concentración lo suficientemente alta como para considerar que cada catión se adsorba de manera independiente. Las isotermas de adsorción trazadas en estas condiciones muestran que el proceso de adsorción de los cationes puede ser diferente cuando se encuentran varios cationes adsorbibles.

¹⁵ Martell, A. E., y Smith R., M., Critical Stability Constants. Vol 3 y 4. Plenum Press (1977)

CONCLUSIONES GENERALES

La modificación de la superficie de la sílica gel con 8-hidroxiquinoleína fue posible a través de una reacción de aminometilación tipo Mannich; la cuantitatividad de la reacción de fijación del ligante en el soporte se incrementó por la adición de pequeñas cantidades de un ácido de Lewis como catalizador, que también reduce de manera considerable el tiempo de reacción requerido. Los productos de cada paso de la síntesis fueron caracterizados por espectroscopía FT-IR, la cual permite afirmar que ambas reacciones se llevaron a cabo de acuerdo a lo descrito en este trabajo. La comparación microscópica de la superficie del soporte modificado y sin modificar por microscopía electrónica de barrido no muestran diferencias significativas, lo mismo puede afirmarse del análisis de éstos con la microsonda de rayos X. Este no es el caso del material que se puso en contacto con una solución de Cu(II), ya que el análisis EDS del material evidencia la presencia de este elemento de una manera homogénea en el área de estudio. El estudio de los espectros FT-IR de este material permite suponer que la adsorción de los cationes se lleva a cabo, principalmente, a través de la interacción del metal con la 8-hidroxiquinoleína. Sin embargo, cuando las condiciones de pH del medio lo permiten, la interacción de los iones con la superficie a través de formación de complejos M(OH) con las terminales hidroxilo no puede ser descartada. Cabe señalar que en la gran mayoría de los experimentos se trabajó en las condiciones necesarias para minimizar tal interacción.

Los estudios de la cinética de extracción muestran que la velocidad con la que se alcanza el equilibrio de adsorción es dependiente del pH del medio; dicha dependencia debe ser atribuida a la selectividad del ligante hacia los diferentes cationes. Por otra parte, el estudio de la extracción en fase sólida de los diferentes cationes permite suponer que la adsorción se lleva a cabo por la retención de especies, preferentemente, neutras. El predominio de complejos monocargados tiene como consecuencia la extracción de complejos mixtos del tipo Ox-M-X, Dicho efecto sinérgico, no ha sido reportado previamente para este tipo de sistemas, sin embargo es bien sabido que un equilibrio que involucra la distribución de iones debe considerar el reparto de contraiones que permitan mantener los balances de electroneutralidad en todas las fases. El impedimento físico del ligante sobre la superficie parece ser la razón más lógica para explicar la extracción de complejos monocargados.

El trazo de las isotermas de adsorción permitió la identificación de un posible segundo sitio de adsorción, presumiblemente, en el grupo amino en posición γ a la superficie y β a la 8-hidroxiquinoleína. Asimismo, en el caso del Fe(III), es evidente que el aumento de la concentración del catión en la fase acuosa tiene como consecuencia un incremento en las interacciones del tipo M-OH. El análisis gráfico de las isotermas permitieron el cálculo de las constantes condicionales del equilibrio global de adsorción. Cabe mencionar que éstas, aunque no muestran gran variación en función del pH del medio, si siguen la tendencia observada en las curvas experimentales % Ext. vs. pH.

Anexo I

Cuantificación de 8-Hidroxiquinoleína en medio etanol/ácido acético.

Con el fin de determinar la concentración de la 8-hidroxiquinoleína en el medio de reacción a lo largo del proceso de aminometilación, se estableció una metodología de cuantificación por espectrometría de absorción UV-Visible utilizando un espectrómetro Perkin-Elmer modelo lambda 2 con sistema de doble haz y celdas de cuarzo con paso de luz de 10 mm. Se trazó el espectro de absorción de la 8-Hidroxiquinoleína en medio etanol, ácido acético 0.08% y formaldehído 0.1M y se comparó con el obtenido para una muestra extraída del medio de reacción. (figura A1).

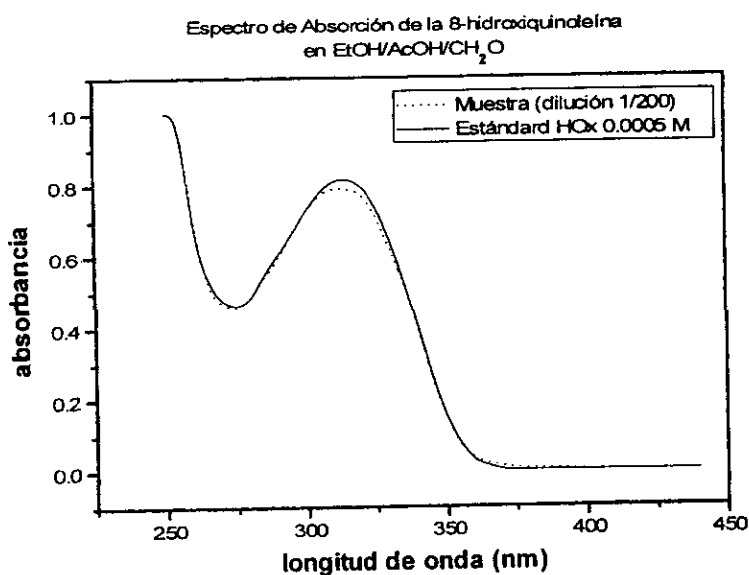


Figura A.1. Espectro de absorción de un estándar de 8-Hidroxiquinoleína en medio etanol/ ácido acético-formaldehído. Comparación con una muestra extraída del medio de reacción.

El procedimiento de tratamiento previo al análisis fue el siguiente:

1. Se tomó una alícuota del medio de reacción de aproximadamente 1 ml
2. Con el fin de parar la reacción de aminometilación, el volumen muestreado se separó de la sílica gel por filtración.

3. La fase líquida se diluyó 200 veces y se midió la absorción de radiación a una longitud de onda de 313.5 nm. Se realizó corrección de señal de fondo por comparación con una disolución etanólica de formaldehído y ácido acético en concentraciones semejantes al medio de reacción.
4. La concentración de 8-Hidroxiquinoleína se obtuvo por calibración directa. La curva de calibración se realizó con un estándar de ésta, en medio semejante al reaccional y se presenta en la figura 2. El coeficiente de correlación obtenido es 0.9988, el cual es bastante aceptable si se toma en cuenta que se utilizó un factor de dilución 1/200
5. El coeficiente de absorptividad molar obtenido para la 8-Hidroxiquinoleína en el medio de trabajo es $10^{3.21}$.

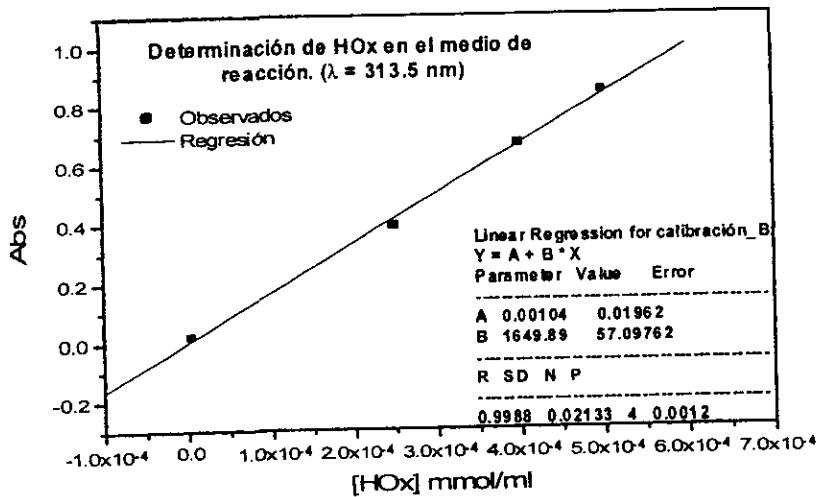


Figura A2. Recta de calibración para la determinación de 8-Hidroxiquinoleína en el medio de reacción.

ANEXO 2

Diagramas de distribución de especies

En este anexo se presentan los diagramas de abundancia relativa para los cationes estudiados (Cu(II), Cd(II), Pb(II), Zn(II) y Fe(III)) en función de la composición del medio acuoso. Fueron calculados con ayuda del programa SED (Simple Equilibrium Diagram) desarrollado por Puigdomenech¹, basado en el algoritmo reportado por Eriksson² tomando en consideración las condiciones experimentales utilizadas en el presente trabajo. Las especies consideradas, así como sus respectivas constantes de formación son las reportadas por Sillen y Smith³ y Kotryl y Šucha⁴ las cuales se resumen en la siguiente tabla:

	M	OH ⁻	NO ₃ ⁻	AcO ⁻	log β
CdOH ⁺	1	1	0	0	4.1
Cd(OH) ₂	1	2	0	0	7.1
Cd(OH) ₃ ⁻	1	3	0	0	10.3
Cd(OH) ₄ ⁻	1	4	0	0	12.0
Cd ₂ OH ³⁺	2	1	0	0	5.08
Cd ₄ OH ₄ ⁴⁺	4	4	0	0	24.9
CdNO ₃ ⁺	1	0	1	0	0.04
Cd(NO ₃) ₂	1	0	2	0	-0.4
CdAcO ⁺	1	0	0	1	1.16
Cd(AcO) ₂	1	0	0	2	1.82
Cd(AcO) ₃ ⁻	1	0	0	3	2.04
Cd(AcO) ₄ ²⁻	1	0	0	4	2.0
CuOH ⁺	1	1	0	0	6.3
Cu(OH) ₂	1	2	0	0	12.8
Cu(OH) ₃ ⁻	1	3	0	0	14.5
Cu(OH) ₄ ²⁻	1	4	0	0	15.6
Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺	2	2	0	0	17.2
CuNO ₃ ⁺	1	0	1	0	0.5
Cu(NO ₃) ₂	1	0	2	0	-0.4

¹ Report TRITA-OK-3010 Dept. Inorg Chem. Royal Institute of Technology, Sweden. (1983)

² Eriksson G., *Anal. Chim. Acta.* 112, 375 (1979)

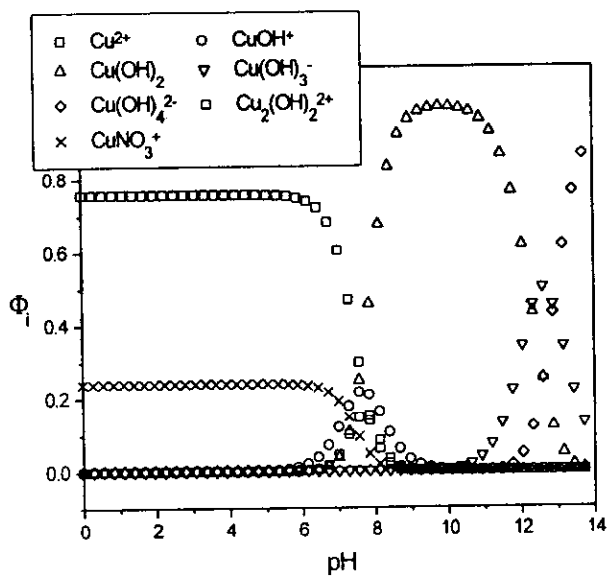
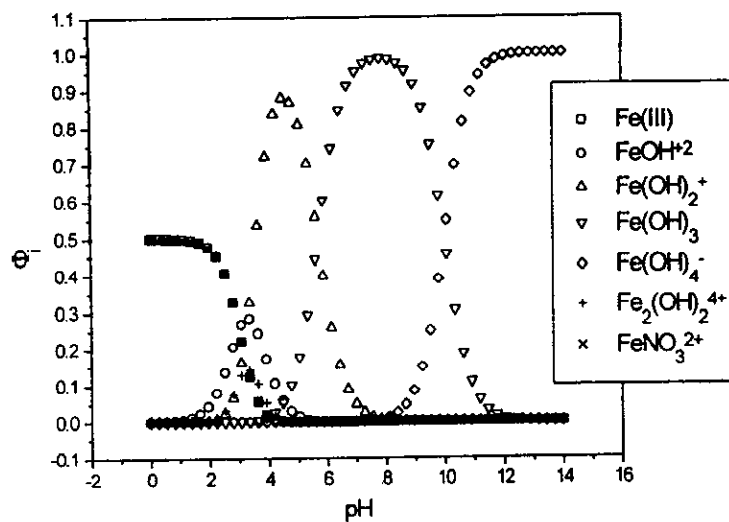
³ Martell, A. E., y Smith R. M., *Critical Stability Constants*. Vol 3 y 4. Plenum Press (1977)

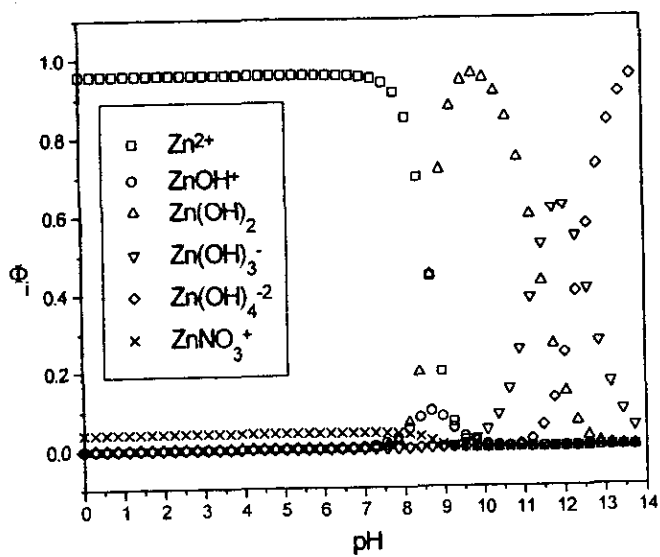
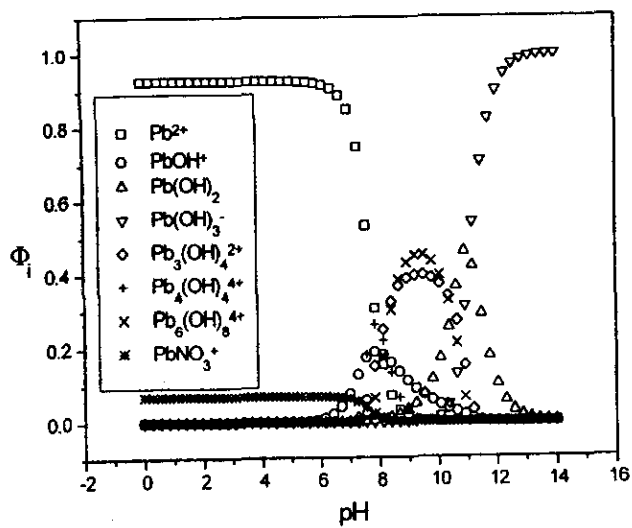
⁴ Kotryl, S., y Šucha, L. *Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry*. John Wiley & Sons. New York (1985)

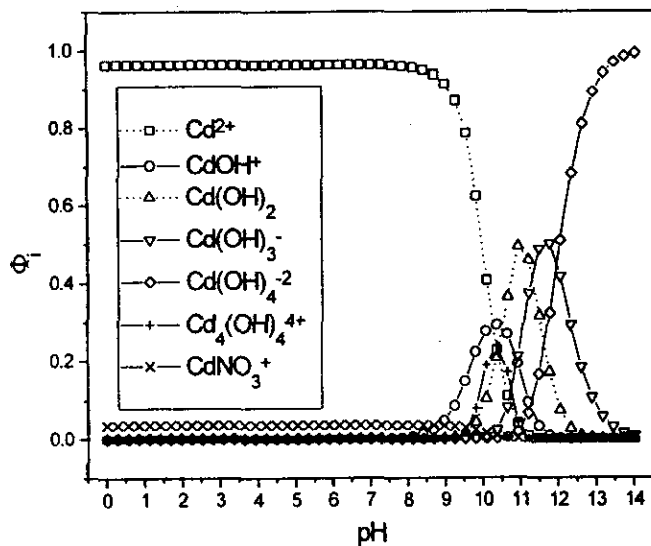
CuAcO°	1	0	0	1	2.2
$\text{Cu}(\text{AcO})_2$	1	0	2	0	3.63
$\text{Cu}(\text{AcO})_3^{-}$	1	0	3	0	3.58
$\text{Cu}(\text{AcO})_4^{2-}$	1	0	4	0	3.3
FeOH^{2+}	1	1	0	0	11.0
$\text{Fe}(\text{OH})_2^{\circ}$	1	2	0	0	21.7
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	1	3	0	0	30.0
$\text{Fe}(\text{OH})_4^{-}$	1	4	0	0	34
$\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{4+}$	2	2	0	0	25.1
FeNO_3^{2+}	1	0	1	0	1
ZnOH°	1	1	0	0	5.0
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	1	2	0	0	11.1
$\text{Zn}(\text{OH})_3^{-}$	1	3	0	0	13.6
$\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$	1	4	0	0	14.8
$\text{Zn}_2\text{OH}^{3+}$	2	1	0	0	5.0
ZnNO_3°	1	0	1	0	0.1
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	1	0	2	0	-0.3
PbOH°	1	1	0	0	6.3
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	1	2	0	0	10.9
$\text{Pb}(\text{OH})_3$	1	3	0	0	13.7
$\text{Pb}_2\text{OH}_3^{\circ}$	2	3	0	0	7.9
$\text{Pb}_3(\text{OH})_3^{3+}$	3	4	0	0	33.8
$\text{Pb}_4(\text{OH})_4^{4+}$	4	4	0	0	37.5
$\text{Pb}_5(\text{OH})_8^{2+}$	6	8	0	0	71.3
PbNO_3°	1	0	1	0	0.33
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	1	0	2	0	0.4
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_3^{-}$	1	0	3	0	0.2
$\text{Pb}(\text{NO}_3)_4^{2-}$	1	0	4	0	-0.3

Tabla A-1. Especies consideradas para el cálculo de los diagramas de distribución de especies.

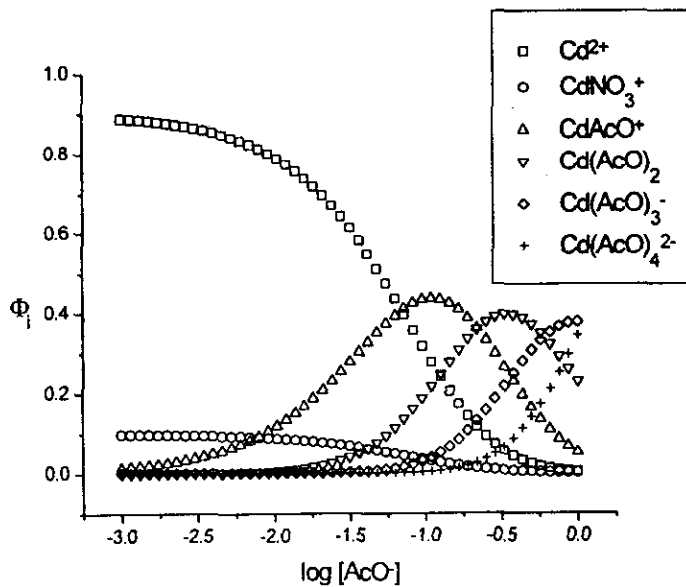
DIAGRAMAS DE DISTRIBUCION DE ESPECIES EN FUNCIÓN DEL pH DEL MEDIO







DIAGRAMAS DE DISTRIBUCIÓN DE ESPECIES COMO FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE ACETATOS



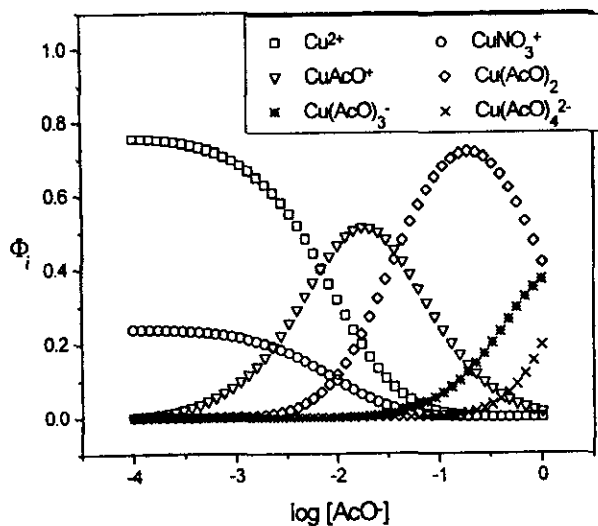


DIAGRAMA DE PREDOMINIO DE ESPECIES DE Zn(II) EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN DE NITRATO

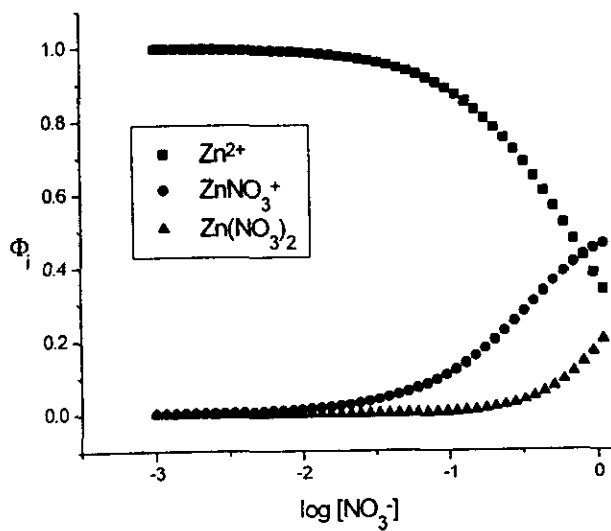


DIAGRAMA DE PREDOMINIO DE ESPECIES EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN TOTAL DE CATION.

