



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

PRECONCENTRACIÓN DE ZINC(II) USANDO MEMBRANAS LÍQUIDAS SOPORTADAS DE FIBRA
HUECA QUE CONTIENEN COMO ACARREADOR KELEX-100

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q.F.B. ERIK ALBERTO RODRÍGUEZ MORALES

TUTOR: DR. EDUARDO RODRÍGUEZ DE SAN MIGUEL GUERRERO



2012



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 esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE	Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez
VOCAL	Dra. Josefina de Gyves Marciniak
VOCAL	Dra. María Teresa Ramírez Silva
VOCAL	Dra. María del Pilar Cañizares Macías
SECRETARIO	Dr. Julio César Aguilar Cordero

LUGAR DONDE SE DESARROLLÓ EL TRABAJO:

Laboratorio 113, Departamento de Química Analítica, División de Estudios de Posgrado, Edificio B, Facultad de Química, UNAM, C.U.

TUTOR:

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

SUSTENTANTE:

Q.F.B. Erik Alberto Rodríguez Morales

Parte de los resultados de este trabajo se presentaron en:

1^{er} Congreso de Alumnos de Posgrado de la UNAM 2011. Coordinación de Estudios de Posgrado. Con el proyecto académico titulado “Aplicación de membranas líquidas en la determinación analítica de zinc”, Mayo 2011.

XXIV Congreso Nacional de Química Analítica 2011. Organizado por la Asociación Mexicana de Química Analítica (AMQA) y celebrado en la Universidad Autónoma de Coahuila del 22 al 24 de junio 2011. Título del trabajo: “Preconcentración de Zn(II) usando sistemas de membranas líquidas de fibra hueca”.

QUIMIUNAM 2011. Programa de Maestría y Doctorado en Ciencias Químicas. UNAM

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a las siguientes instituciones que hicieron posible la realización de este trabajo:

- Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)
- Posgrado en Ciencias Químicas-UNAM
- Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada durante los estudios de maestría, número de becario 240017.
- Asimismo se agradece el apoyo económico del proyecto 80169, CONACYT.

Agradezco de una manera especial a las siguientes personas:

- Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por permitirme integrarme a su grupo de trabajo y demostrarme su apoyo y confianza durante todos mis estudios de maestría, por ser una excelente persona y un gran ser humano.
- A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por brindarme su orientación por medio de sus consejos y su ejemplo.
- A la Q. Nadia Munguía Acevedo por brindarme su apoyo durante mi trabajo experimental, a través de la facilitación de reactivos, equipo y material de laboratorio, por ser una gran persona, amiga y compañera de trabajo.
- A todos los miembros de mi Jurado asignado: Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez, Dra. Josefina de Gyves Marciniak, Dra. María Teresa Ramírez Silva, Dra. María del Pilar Cañizares Macías y Dr. Julio César Aguilar Cordero por todo su tiempo y paciencia durante la revisión de la tesis.

Y todo lo que hagan, háganlo de corazón, como para Dios y no para los hombres

Colosenses 3:23

Índice general

Introducción	vii
1. Antecedentes	1
1.1 Membrana	1
1.1.1 Definición	1
1.1.2 Clasificación de las membranas	1
1.1.3 Membranas líquidas (ML)	2
1.1.4 Clasificación de las membranas líquidas	3
1.1.4.1 Diseño de módulo	3
1.1.4.1.1 Membranas líquidas de bulto (MLB)	5
1.1.4.1.2 Membranas líquidas soportadas (MLS)	6
1.1.4.1.3 Membranas líquidas de emulsión (MLE)	7
1.1.4.2 Mecanismos de transporte.	8
1.1.5 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH)	9
1.1.5.1 Soportes poliméricos de MLSFH.	10
1.1.6 Acarreadores de membranas líquidas.	11
1.1.7 Aplicaciones analíticas de las membranas líquidas soportadas	13
1.1.7.1 Separación analítica y preconcentración de iones metálicos.	14
1.1.7.2 Análisis in situ	14
1.2 Zinc (Zn)	16
1.2.1 Propiedades químicas y producción.	16
1.2.2 Zinc y el ambiente.	17
1.2.2.1 Contaminación del zinc	17
1.2.2.2 Toxicidad	18
1.2.3 Determinación analítica de zinc	19
1.2.3.1 Técnicas instrumentales de determinación analítica del zinc	20
1.2.4 Agentes extractantes del zinc	26
1.3 Kelex 100	28

2.	Encuadre temático	31
2.1	Objetivo general	31
2.2	Objetivos específicos	31
2.3.	Hipótesis	32
3.	Desarrollo experimental	33
3.1	Reactivos y materiales	33
3.2	Instrumentación	33
3.3.	Procedimiento experimental	34
3.3.1.	Preparación de la membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH)	34
3.3.2	Determinación analítica	34
3.3.3.	Determinación de la extracción	35
4.	Resultados y discusión	36
4.1	Determinación del comportamiento cinético de preconcentración de Zn(II)	36
4.2	Determinación de la cinética de preconcentración de Zn(II) a volumen de disolución donadora de 300 mL , a pH= 2.2 de disolución aceptora	40
4.3	Influencia de la concentración de Zn(II) sobre E	41
4.4	Influencia del pH de la disolución aceptora y donadora en el factor de preconcentración	44
4.5	Cinética de preconcentración de Zn(II) a pH=1.0 de la disolución aceptora	49
4.6	Influencia del volumen de la disolución alimentadora en el Factor de preconcentración (E) a pH=1.0 de la disolución aceptora	51
4.7	Influencia de la presencia de aniones inorgánicos	52
4.8	Influencia de iones metálicos en el factor de preconcentración de Zn(II)	53
4.9	Diseño Box-Behken (superficie de respuesta) para el estudio de las condiciones óptimas en la obtención de un factor de preconcentración máximo de zinc en presencia de cobre	55
4.10	Influencia de ácido húmico.	60
4.11	Influencia de la temperatura sobre E	61
5.	Conclusiones	65
5.1	Conclusión general	65
5.2	Conclusiones particulares	65
	Glosario	67
	Referencia bibliográfica	69

Índice de tablas

Tabla 1.1 Principales soportes poliméricos utilizados en las MLSFH	10
Tabla 1.2 Principales tipos de acarreadores de cationes metálicos más ampliamente reportados en la literatura.....	12
Tabla 1.3 Algunas aplicaciones analíticas de MLS para preconcentración de iones metálicos de aguas naturales, residuales y subterráneas	13
Tabla 1.4 Concentraciones de zinc en la naturaleza	17
Tabla 1.5 Principales técnicas analíticas en la determinación de zinc en muestras acuosas	20
Tabla 1.6 Principales Métodos de Preconcentración de zinc.....	25
Tabla 1.7 Principales agentes extractantes de zinc.....	26
Tabla 3.1 Condiciones de trabajo para FAAS	35
Tabla 4.1. Condiciones óptimas experimentales empleadas en la preconcentración de Zn(II).....	36
Tabla 4.2 Diseño factorial fraccionario ($1/4 \cdot 2^6$) para observar la influencia de iones metálicos en E...	53
Tabla 4.3 Niveles y factores del diseño superficial de Box-Behken	55
Tabla 4.4 Diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behken para la obtención de las condiciones óptimas de preconcentración	55
Tabla 4.5 ANOVA del diseño superficial Box-Behken.....	56

Índice de figuras

Figura 1.1 Clasificación de las membranas	2
Figura 1.2 Sistema general de membranas líquidas	2
Figura 1.3 Clasificación de las membranas Líquidas	4
Figura 1.4 Celdas de transferencia de masa (MLB)	5
Figura 1.5 Membranas líquidas soportadas	6
Figura 1.6 Método de doble emulsión (MLE)	7
Figura 1.7 Mecanismos de transporte de las Membranas Líquidas.....	8
Figura 1.8 Principales estados de México productores de zinc en el año 2009.....	16
Figura 1.9 Estructura Kelex-100	29
Figura 1.10 Extracción de metales por Kelex-100 en rangos de pH 0.5 a 6.0	30
Figura 4.1 Cinética de preconcentración de Zn(II) utilizando MLSFH	37
Figura 4.2 Mecanismo de transporte de Zn^{2+} en la MLSFH.....	38
Figura 4.3 Comparación de las cinéticas de preconcentración de Zn(II) a volúmenes de disolución donadora de 300 ml y 100 ml	40
Figura 4.4 Influencia de la concentración de Zn(II) sobre E	41
Figura 4.5 % del catión metálico transportado en función de la cantidad de Zn(II) presente en la disolución donadora. 100 mL de	42
Figura 4.6 Relación entre la [Zn(II)] de la disolución aceptora y la disolución donadora	43
Figura 4.7 Influencia del pH de la disolución aceptora en E	44
Figura 4.8 Influencia del pH en la concentración de Zn(II) en la fase donadora.....	46
Figura 4.9 Abundancia relativa de especies de la disolución donadora para el sistema Zn(II)/OH ⁻ en función del pH	48
Figura 4.10 Comparación de las cinéticas de preconcentración a pH=1 y pH=2.2 de la disolución aceptora	50
Figura 4.11 Influencia del volumen de la disolución donadora sobre E	52
Figura 4.12 Diagrama de Pareto estandarizada para factor de preconcentración	54
Figura 4.13 Diagrama de Pareto del Diseño de superficie de respuesta de Box-Behken estandarizada para el factor de preconcentración.....	57
Figura 4.14 Distribución normal del diseño de superficie de respuesta (Box-Behken) estandarizada para el factor de preconcentración.....	57
Figura 4.15 Efectos principales estandarizados para el factor de preconcentración	58
Figura 4.16 Gráficas de respuesta-superficie del diseño experimental Box-Behken.....	59
Figura 4.17 Influencia de la presencia de ácidos húmico en E.....	60
Figura 4.18 Gráfico de Arrhenius para evaluar la energía de activación del sistema	62

Abreviaturas y símbolos

AAN	Análisis por activación neutrónica
AAS	Espectroscopia de absorción atómica
AC	Acetato de celulosa
ADOGEN 364	Mezcla al 50% de aminas terciarias alifáticas de cadena C ₈ y C ₁₀
A _f	Disolución aceptora final
ALIQAT 336	Cloruro de metiltricaprililamonio
ANOVA	Análisis de varianza
APDC	Amonio pirrolidinaditiocarbamato
B _d	Bulto de la solución donadora
B _m	Bulto de membrana líquida
B _m	Bulto de la solución aceptora
BPIM	3-[(4-bromofenil)(1-H-inden-3-il)metil]-1 H-indano
CDTA	Ácido 1,2-Ciclohexil
CL50	Concentración letal 50
CMPO	Óxido de octil, fenil-N, N-di-iso-butil carbamoilmetilenfosfina
CYANEX 272	85% ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico
CYANEX 301	Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) ditiofosfínico
CYANEX 302	Ácido bis(2,4,4-trimetilfenil) tiofosfínico
d.e	Diámetro externo
d.i	Diámetro interno
DBBP	Dibutil-butil fosfonato
DC18C6	18-corona-6-diciclohexano
DCPA	Ditiocarbamato pirrolidina amonio
DDC	Dietilditiocarbamato
DEHDTPA	Ácido di-2-etil-hexil ditiofosfórico
DEHPA	Ácido (2-etilhexil) fosfórico
D _f	Disolución donadora final
DP-VRA	Voltamperometría de redisolución anódica por diferencial de pulsos
E	Factor de preconcentración o enriquecimiento
E.L.L	Extracción líquido-líquido
E.U.A	Estados Unidos de América
Ea	Energía de activación
EFS	Extracción en fase sólida
EPA	Agencia de protección ambiental
EPN	Extracción punto de nube
EVA	Etil-vinil acetato
FAAS	Espectroscopia de absorción atómica de flama
FRX	Fluorescencia de rayos X
GF-AAS	Espectroscopia de absorción atómica con horno de grafito
HMS	Silica mesoporosa hexagonal
I _{a/m}	Interfase aceptor-membrana
ICP-AES	Plasma acoplado inductivamente-espectroscopia de emisión atómica
ICP-MS	Plasma acoplado inductivamente-espectroscopia de masas
I _{d/m}	Interfase donador- membrana
IF	Inyección de flujo
I _{m/a}	Interfase membrana-aceptor
I _{m/d}	Interfase membrana-donador

IONQUEST 290	95 %Ácido bis(2,4,4-trimetilpentil)fosfínico
J_0	Factor pre-exponencial
J_{aceptora}	Flujo de la disolución aceptora
k	Constante de proporcionalidad
k_a	Constante de velocidad aparente
K_e	Constante de estabilidad
KELEX-100	96% 7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina
K_g	Constante de velocidad global
L.D	Límite de detección
LIX 84	2-Hidroxi-5-nonilacetofenona
LIX-64N	2-Hidroxi- 5-nonil-benzaldehído oxima
MEFL	Microextracción en fase líquida
MES	Ácido 4-morfolina etensulfónico
MIBC	Metil-isobutilcetona
ML	Membrana líquida
MLB	Membrana líquida de bulto
MLE	Membrana líquida de emulsión
MLHAB	Membranas líquidas acuosas de bulto
MLHOB	Membranas líquidas híbridas orgánicas de bulto
MLP	Membranas líquidas de permeación
MLS	Membrana líquida soportada
MLSFH	Membranas líquidas soportadas de fibra hueca
MMPC	Metil-2-(4-metoxi-benzoil)-3-(4-metoxifenil)-3 oxopropanoilcarbamato
MSU-2	Nanopartículas de silica mesoporosa
MTTZ	5-mercapto-1-metiltetrazol
OXINA	8-Hidroxiquinolina
PAN	1-(2-Piridilazo)-2-naftol
PC-88A	Ácido (2-etilhexil) fosfónico mono-2-etilhexil éster
PE	Polietileno
pH	Potencial hidrógeno
PLP	Película líquida de pertracción
PP	Polipropileno
PTFE	Politetrafluoroetileno
R	Constante de los gases
SBA-15	Silica mesoporo
SIF	Sistema de inyección de flujo
TBP	Tributilfosfato
TDPNO	N-Óxido de 4-(1'-n-tridecil) piridina
TOA	Tri-n-octilamina
TODGA	N,N,N',N'-tetra(n-octil) diglicolamida
TOPO	Óxido de trioctilfosfato
TRITON X-114	tert-octilfenoxipoli (etoxietanol)
u.m.a	Unidad de masa atómica
VRA	Voltamperometría de redisolución anódica
VRC	Voltamperometría de redisolución catódica
β	Constante de formación globales
γ	Fracción de las especies

Introducción

La investigación y el desarrollo de nuevos métodos analíticos para los seguimiento ambientales de diversos contaminantes químicos son cada vez de mayor importancia para el cuidado ecológico, esto debido al aumento en la actividad antropogénica a nivel mundial, que resulta en la liberación descontrolada de residuos tóxicos a los ecosistemas, ocasionando graves daños a los organismos vivos pertenecientes a cada hábitat; algunos de estos residuos de interés ecotoxicológico son los metales pesados, siendo Hg, As, Cr, Pb, Cd, Ni y Zn los de mayor importancia. A pesar de que estos metales pueden encontrarse presente en diversos ecosistemas en cantidades por encima de las concentraciones naturales, la sensibilidad de los organismos hacia estos metales es mucho mayor en ambientes acuáticos¹³.

El Zinc es uno de los metales más ampliamente usado alrededor del mundo, a pesar de que su toxicidad (CL_{50}) hacia ciertos organismos no se compara con otros metales pesados, la alta liberación del mismo en sistemas acuáticos es alarmante (33 000 a 178 000 toneladas/año¹³); además de que existen ciertas clases de peces que no toleran concentraciones muy bajas de Zinc (*Salmo trutta* 4.9-9.8 μg de Zn/L) causando muerte o alteraciones de su comportamiento biológico¹³; sin olvidar el factor de bioacumulación de este metal en ciertas clases de plantas y organismos de ecosistemas acuáticos.

A pesar de la existencia de diversas técnicas instrumentales para la determinación cuantitativa de Zn(II) como plasma acoplado inductivamente a espectroscopia de masas (ICP-MS), plasma acoplado inductivamente a espectroscopia de emisión atómica (ICP-AES), voltamperometría de redisolución catódica (VRC) y voltamperometría de redisolución catódica (VRA) principalmente, los cuales alcanzan límites de detección (L.D) en un intervalo de 1×10^{-9} a 1×10^{-10} M¹³, resultan ser demasiado costosas y las muestras deben de cumplir con cierto grado de pureza, razón por la que se recurre a técnicas más económicas como espectroscopia de absorción atómica (AAS); la cual, empleando el método adecuado de pretratamiento de la muestra se pueden alcanzar L.D de 1×10^{-9} a 1×10^{-11} M. Es por esto que se emplea la preconcentración de Zn(II) de muestras acuosas a través de diversos métodos

de preparación del mismo, siendo la extracción en fase sólida (EFS) la más ampliamente usada. Sin embargo, las membranas líquidas soportadas (MLS) son unas de las nuevas herramientas que resultan muy útiles para este propósito, debido a que se han reportado factores de preconcentración (E) mucho más alto que en otros métodos (como la EFS, el cual, alcanzan hasta un $E \approx 200$).

Otra característica importante de las MLS es que pueden emplearse como microsistemas, tal y como ocurre con las membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS-FH), las cuales no involucran un gasto excesivo de disolventes, así como la capacidad de concentración del metal en un tiempo relativamente corto, debido a que el sistema preconcentra tan pronto el dispositivo de MLS-FH es colocada en contacto con la muestra acuosa; otro posible empleo de este tipo de sistemas es en el análisis *in situ*, el cual provee diversas ventajas que convergen principalmente en la inalteración de la muestra y como consecuencia permitir que las mediciones sean mucho más reales que por otros métodos convencionales^{5,6}.

El Kelex-100 es un derivado de la oxina (8-Hidroxiquinolina) que actúa como un agente extractante para diversos metales en solución acuosa como cadmio, cobalto, cobre, plomo, galio, germanio, paladio, platino, rodio y zinc; debido a su naturaleza química no es selectivo por sí mismo, sin embargo, su selectividad puede ser activada por una selección cuidadosa de las condiciones del medio acuoso⁴¹. Este agente extractante ha demostrado capacidad de extracción de Zn(II) de otros metales como Fe (II) en medios acuosos, así como altos índices de recobro, por lo que resulta un candidato adecuado para su empleo en las MLS-FH como agente extractante de Zn(II)^{33, 34}.

Debido a que no se han realizado muchas investigaciones en el campo de las MLS-FH como métodos de preconcentración de metales pesados, en este trabajo se hace un análisis de aquellos factores que puedan alterar el factor de preconcentración de Zn(II) empleando este tipo de membranas, por medio del uso del agente extractante Kelex-100 (7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina), demostrando así su capacidad de extracción y su aplicación en la determinación analítica de concentraciones relativamente bajas del metal.



1. Antecedentes

1.1 Membrana

1.1.1 Definición

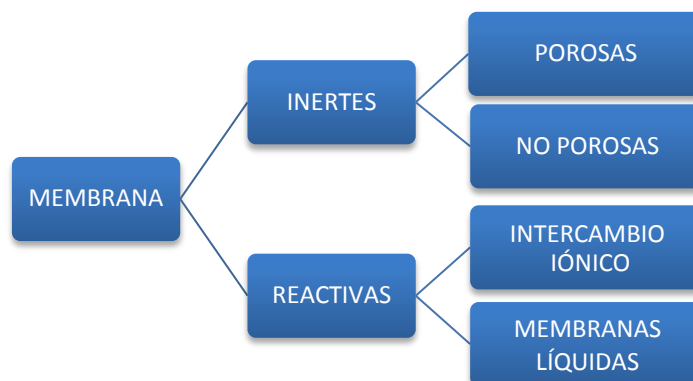
Definir el término membrana de una manera completa y precisa que cubra todos sus aspectos es bastante difícil; sin embargo, de una forma general, se puede definir a la membrana como una barrera que separa dos fases y permite o impide selectivamente el transporte de especies químicas de distinta naturaleza¹.

Aunque es común imaginar a la membrana como una estructura polimérica (biológica ó sintética), también es posible utilizar como una membrana a un líquido inmiscible entre dos fases, las cuales pueden ser líquidas o gaseosas.

1.1.2 Clasificación de las membranas

Las membranas se pueden clasificar de diversas maneras dependiendo de su empleo y de las características de las mismas. Algunos autores las clasifican en 2 grandes grupos: membranas sintéticas y membranas biológicas; el presente trabajo estará enfocado a las primeras. Este tipo de membranas aunque muestra una gran variedad estructural y naturaleza química, se puede clasificar a su vez en 5 grupos básicos: microporosas, películas sólidas homogéneas, estructuras asimétricas, barreras cargadas eléctricamente y membranas líquidas con acarreadores selectivos¹.

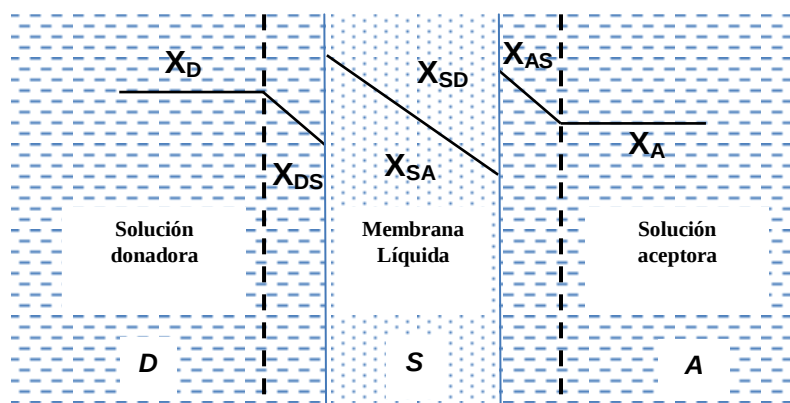
Otros autores prefieren clasificar a las membranas de una forma más general, en membranas reactivas y no reactivas (inertes); de las primeras se derivan las membranas de intercambio iónico y membranas líquidas, mientras que de las segundas las membranas porosas y no porosas²; al mencionar membranas reactivas se entiende que en ellas ocurren reacciones químicas durante el proceso de separación (Figura 1.1).

Figura 1.1 Clasificación de las membranas²

En este trabajo analizaremos solamente a las membranas líquidas (ML), y en lo particular a las membranas líquidas soportadas (MLS).

1.1.3 Membranas líquidas (ML)

También conocidas como membranas de pertracción, las membranas líquidas (ML) surgen como un método de separación relativamente reciente; tal como su nombre lo indica, el transporte que se presenta a través de ellas conlleva procesos de extracción líquida y de separación de membrana³. Las ML consisten esencialmente en dos fases homogéneas (líquidos completamente miscibles), conocidas como fase donadora (D) y fase aceptora (A), las cuales se encuentran espacialmente separadas por una tercera fase conocida como fase de membrana líquida (S), con la característica de que el líquido que la forma es prácticamente insoluble en las otras dos e inmiscibles con ellas⁴(Figura 1.2).

Figura 1.2 Sistema general de membranas líquidas³

Aunque es común que la fase aceptora y la fase donadora sean soluciones acuosas y la ML una solución orgánica, también se han llegado a utilizar estas membranas en el sentido inverso, es decir, que dos disoluciones orgánicas actúen como la fase donadora y aceptora, mientras que una disolución acuosa como la ML. Además de esto, en el sistema de ML, también se pueden utilizar soportes microporosos (membranas poliméricas) que pueden emplearse como portadores y barreras, como sucede en el caso de las membranas líquidas soportadas (MLS), o ninguno, como en las membranas líquidas de bulto (MLB) y las membranas líquidas de emulsión (MLE).

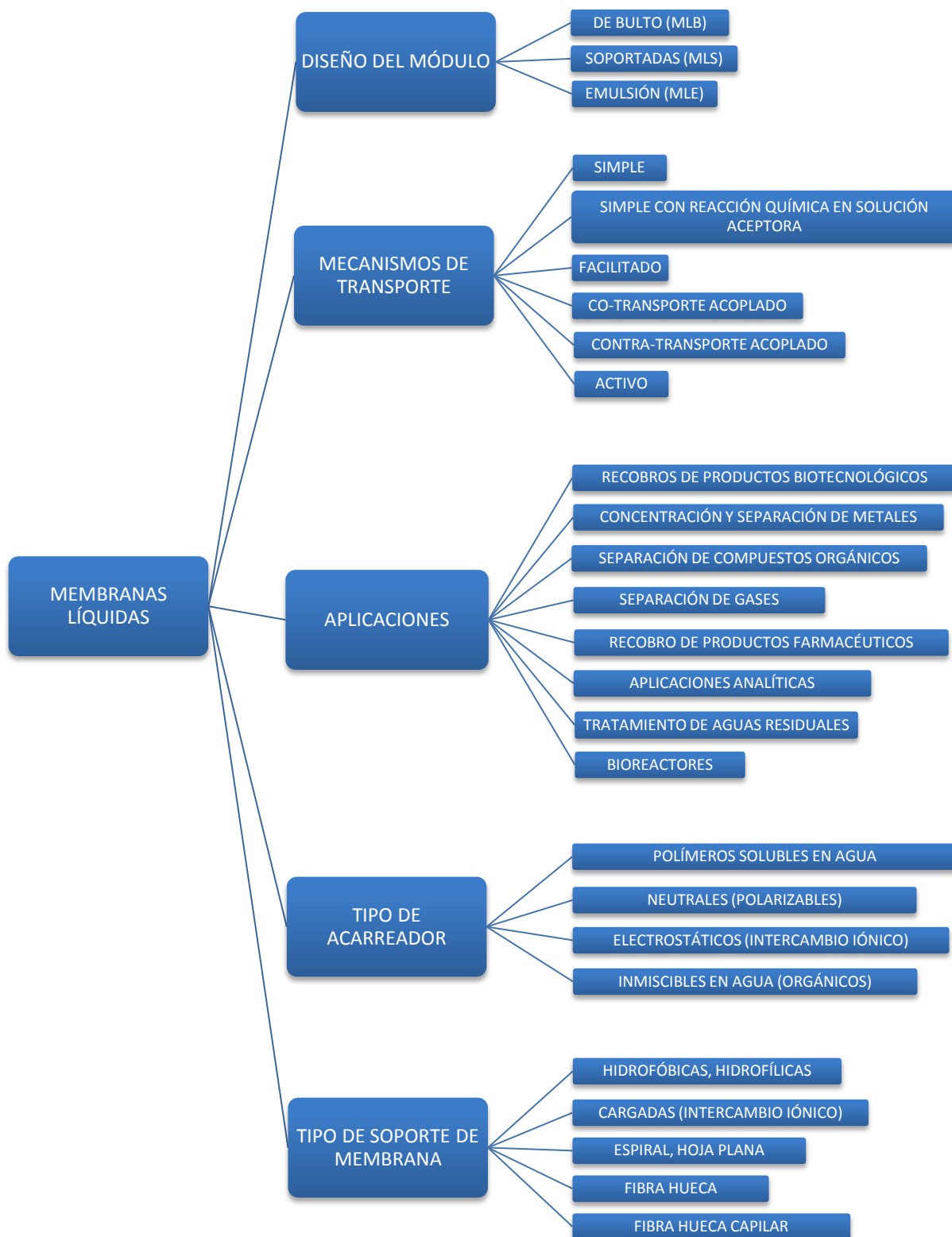
Debido a las condiciones creadas en la interfase entre la disolución donadora y la membrana orgánica, algunos componentes son extraídos de la disolución donadora y transportados dentro de la membrana líquida, simultáneamente en la segunda interfase (membrana líquida-disolución aceptora); las condiciones formadas favorecen el transporte, permitiendo la extracción de los componentes de la membrana líquida y como consecuencia su acumulación en la disolución aceptora⁴.

1.1.4 Clasificación de las membranas líquidas

Debido a la gran variedad de trabajos que se han reportado en la literatura acerca de los diversos tipos de membranas líquidas existentes, es difícil su clasificación; sin embargo, de una manera más general, las membranas líquidas se pueden clasificar en 5 tipos, tomando en cuenta las siguientes características: tipo de diseño del módulo, mecanismo de transporte, aplicación, tipo de acarreador y tipo de soporte de membrana. A continuación se describe con mayor detalle a los dos primeros, mientras que los últimos tres se mencionan en la figura 1.3.

1.1.4.1 Diseño de módulo

Con diseño del módulo, nos referimos al tipo de diseño de membrana líquida que se utiliza; dependiendo de esta característica, se consideran tres grupos de este tipo de ML: de bulto (MLB), soportadas o inmovilizadas (MLS), y de emulsión (MLE). Otros autores prefieren llamarlo como métodos de pertracción, el cual lo subdivide en 2 grupos: métodos sin dispersión de fase y métodos con dispersión de fase, los primeros engloban a las MLB, MLS y película líquida de pertracción (PLP), mientras que los segundos se refieren a las MLE y otros métodos de dispersión de fase^{3,4}. Para facilitar su clasificación tomaremos la descrita inicialmente.

Figura 1.3 Clasificación de las membranas Líquidas⁴

1.1.4.1.1 Membranas líquidas de bulto (MLB).

Se puede describir de una forma general que la MLB está dividida en 2 partes: la primera que consiste en la membrana líquida (S) como tal, y la segunda, en donde la disolución donadora (D) y la disolución aceptora (A) se encuentran separadas por una barrera impermeable, la cual, puede presentar ya sea un soporte microporoso o ninguno como en las MLB *en capas*; de esta manera se permite que la membrana líquida entre en contacto con los otros dos líquidos y se efectúe la transferencia de masa entre ellos³; transferencia que puede presentarse de diversas maneras (Figura 1.4).

La celda más simple de transferencia de masa (MLB) es la llamada celda de puente de Schulmann (Figura 1.4 a), usada por muchos autores para el estudio del mecanismo de transporte de membrana líquida de cationes alcalinos por medio de acarreadores macrocíclicos. Las otras celdas están generalmente diseñadas con un recipiente cilíndrico que contiene una barrera sólida de piso o cilíndrica (Figura 1.4 b y c). De esta última se han propuesto modificaciones aplicando un cilindro rotatorio (Figura 1.4 d).

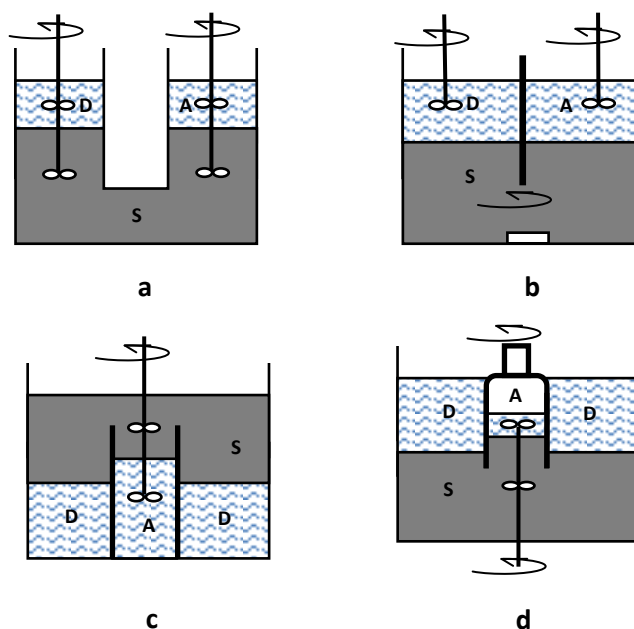


Figura 1.4 Celdas de transferencia de masa (MLB), a) Tubo tipo U (puente de Schulmann); b) con un plano vertical, que separa la pared; c) con una pared cilíndrica (tipo vaso dentro de vaso); d) con un cilindro interior rotatorio.

Existen una gran variedad de términos empleados en los procesos de membranas líquidas o sistemas similares reportados en los artículos; por esta razón para evitar esta confusión, algunos autores⁴ clasifican a las MLB en dos grupos: procesos con soluciones de

membranas líquidas inmiscibles en agua, nombradas como membranas líquidas híbridas orgánicas de bulto (MLHOB) y procesos de membranas líquidas con acarreadores solubles en agua, definidas como membranas líquidas híbridas acuosas de bulto (MLHAB).

Debido al área de interfase constante, las condiciones hidrodinámicas constantes, el diseño simple y la fácil manipulación, esta técnica tiene amplio uso en estudios de laboratorio, principalmente para estudios de cinética en los procesos de transferencia de masa, mecanismos de reacción involucrados, etc. Sin embargo, debido a la baja especificidad en el área de interfase y a sus bajos flujos, este método es inadecuado para aplicaciones analíticas⁴.

1.1.4.1.2 Membranas líquidas soportadas (MLS)

Las MLS o también conocidas como membranas líquidas de permeación (MLP) usualmente refieren a membranas porosas sólidas (poliméricas o cerámicas), en donde los poros son impregnados con la membrana líquida, como se observa en la Figura 1.5 a. En un sentido más amplio, este término se refiere también a membranas mucho más gruesas soportadas en ambos lados por barreras sólidas porosas (Figura 1.5 b). De una manera más general, las MLS se pueden definir como un sistema de membrana líquida de tres fases en donde la fase de membrana (líquida) es sostenida por fuerzas capilares en los poros de polímeros microporosos o película inorgánica. El método de membranas líquidas impregnadas ha llegado a ser muy popular. Estas membranas presentan varias formas, las cuales pueden ser, delgadas, planas o de fibra hueca; usualmente éstas son manufacturadas de polímeros oleofílicos. Las dos interfases D/S y S/A tienen áreas iguales o cercanas, las cuales pueden hacerse mucho más grandes empleando módulos de membranas planas enrolladas en espiral o haces de fibra hueca³ (103 y 104 m²/m³, respectivamente).

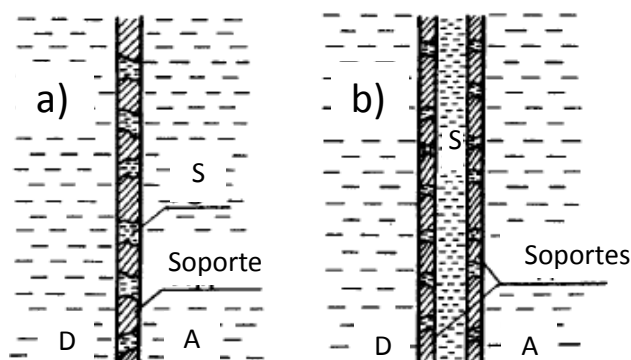


Figura 1.5 Membranas líquidas soportadas: a) membrana líquida, en donde los poros del soporte sólido son llenados, b) membrana líquida “soportada” en ambos lados por dos membranas sólidas porosas. Noble, R.D. & Stern, S.A. 2003. Membrane separations technology: principles and applications³.

La principal ventaja de las membranas líquidas soportadas es la insignificante cantidad de membrana líquida requerida para la impregnación del soporte de matriz.

Relacionadas con este sistema de membranas han surgido nuevos métodos desarrollados con el objetivo de mejorar los parámetros de estabilidad, y considerados como una modificación de las MLS: ML gel, de intercambio iónico, membranas poliméricas hinchadas y membranas poliméricas de inclusión⁴.

1.1.4.1.3 Membranas líquidas de emulsión (MLE).

Este sistema de membranas también conocido como método de doble emulsión, fue inventado por N. Li en 1971 para la separación de hidrocarburos. Su nombre se debe a que el sistema de tres líquidos es estabilizado por un agente emulsificante. Como un primer paso de este proceso, la disolución aceptora (A), la cual contiene un volumen mucho más pequeño que la disolución donadora (D), es finamente dispersada en la fase intermedia (S); la emulsión consistente formada es estable debido al tamaño microscópico de las gotitas del líquido aceptor ($1-10\ \mu\text{m}$) y al alto contenido del agente emulsificante apropiadamente elegido. Después de esto, la disolución donadora entra en contacto con la emulsión. Este paso se logra por medio del agente emulsificante. Debido al área relativamente grande de la interfase entre la disolución donadora y los glóbulos de emulsión ($0.5-2\ \text{mm}$ de diámetro, $\text{área} = 0.785\ \text{mm}^2$ a $12.56\ \text{mm}^2$), y el área de la superficie extremadamente grande de las gotitas de la disolución aceptora encapsulada en los glóbulos, el proceso de transferencia de masa entre las dos soluciones acuosas puede ser completado en varios minutos. Después de este paso la emulsión es rota y separada³ (Figura 1.6).

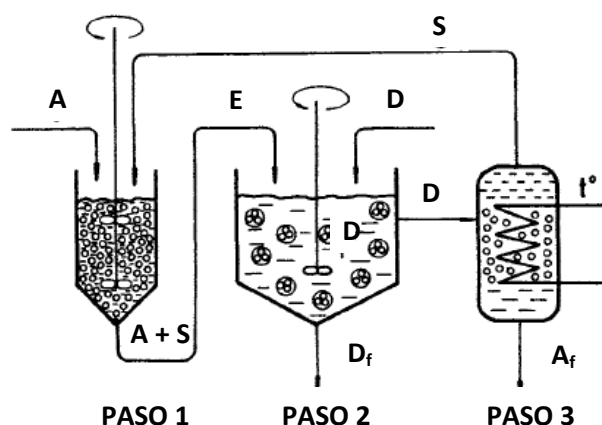


Figura 1.6 Método de doble emulsión (MLE). 1) Preparación de la emulsión, 2) Contacto de la emulsión (E) con la disolución donadora (D), y 3) Destrucción de la emulsión. D= disolución donadora, A=disolución aceptora, S=fase intermedia (membrana líquida), E= emulsión, Df=disolución donadora final y Af= disolución aceptora final. Noble, R.D. & Stern, S.A. 2003. Membrane separations technology: principles and applications³.

1.1.4.2 Mecanismos de transporte.

De acuerdo a su mecanismo de transporte, las ML pueden ser divididas en 6 mecanismos básicos de transporte: Transporte simple, transporte simple con reacción química en la disolución aceptora, transporte facilitado (el cual se subdivide en contra-transporte acoplado y co-transporte acoplado) y transporte activo^{3,4}(Figura 1.7).

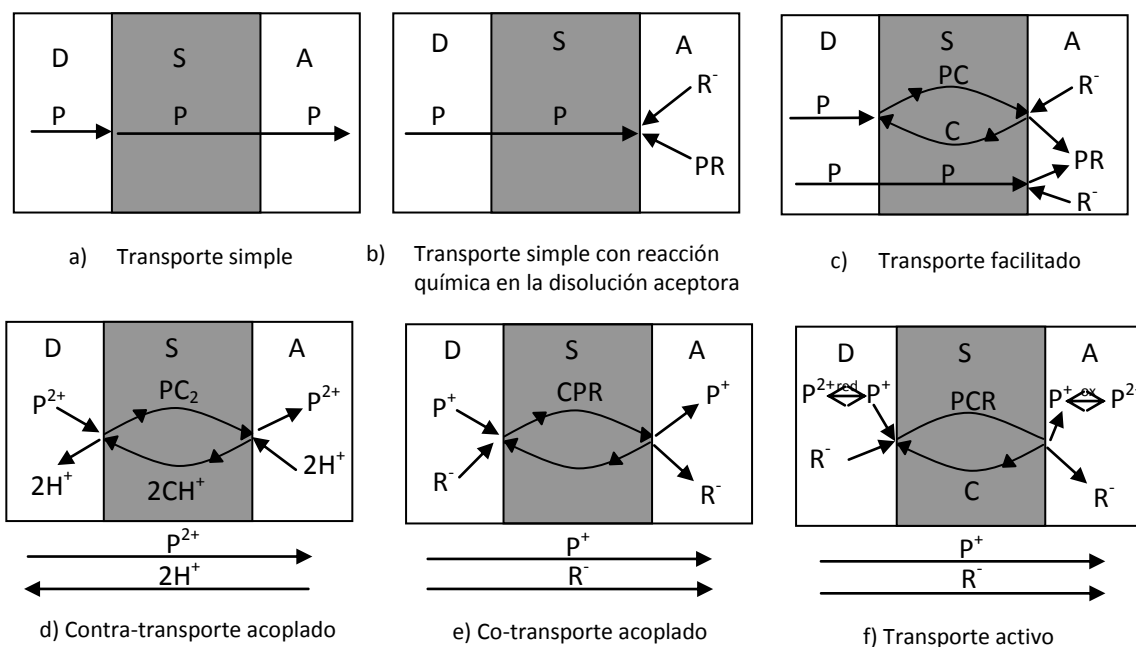


Figura 1.7 Mecanismos de transporte de las Membranas Líquidas. D=disolución donadora, A=disolución aceptora, S= Membrana líquida, C=Acarreador, P=Solutos, R=Aniones co-transportados, red= reducción, ox= oxidación.

Transporte simple. En este tipo de transporte, los solutos pasan a través de la membrana debido a su solubilidad en ella; la permeabilidad se detiene cuando las concentraciones alcanzan el equilibrio. Los solutos no reaccionan químicamente con las membranas líquidas y se piensa que éstos se encuentran presentes en la misma forma química tanto en la ML (S), como en la fase aceptora (A) y donadora (D), figura 1.7 a.

Cuando la disolución aceptora contiene componentes que permiten la selectividad del soluto se le considera a este tipo de transporte como simple con reacción química en la disolución aceptora (Figura 1.7 b).

Transporte facilitado o mediado por acarreadores. A diferencia del primero, en este mecanismo el soluto no requiere ser soluble en la ML. Este tipo de transporte puede ser descrito por tres pasos: partición, complejación y difusión. En el primer paso, el soluto (P) se

disuelve en la membrana líquida (S) en la interfase disolución donadora-ML reaccionando químicamente con un acarreador (C, disuelto en la ML) para formar un complejo PC (paso 2). Este complejo formado (reversible) reacciona con la interfase M-disolución aceptora liberando el soluto en la fase aceptora (A), paso 3, regenerándose de esta manera el acarreador (Figura 1.7 c).

La energía que se requiere para llevar a cabo el proceso puede ser también proporcionada por el flujo acoplado de otra especie a través de la membrana. Dependiendo del sentido del flujo de la especie, se habla de co-transporte cuando es en el mismo sentido y contra transporte en sentidos opuestos.

Transporte activo. Este tipo de transporte es impulsado por reacciones de oxidación-reducción, reacciones catalíticas, conversiones bioquímicas de las interfases de la membrana. Como regla general, es muy selectivo.

1.1.5 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH)

Las MLSFH han sido aplicadas en varios campos, particularmente en la industria, clínica, farmacéutica y en el ambiente. Éstas han sido usadas, por ejemplo, en la oxigenación de la sangre, separación de los gases, recobro y enriquecimiento de metales de muestras hidrometalúrgicas, extracción de metales nobles como Au, remoción de metales pesados, contaminantes orgánicos, farmacéuticos, etc. de muestras acuosas; sin embargo son pocas las investigaciones aplicadas a la determinación analítica^{5, 6}.

Buffle, J., et al.⁵, son los pioneros en investigar a las MLSFH como sistema analítico de análisis de metales trazas. Las ventajas que las MLSFH presentan a diferencia de los otros tipos de ML son principalmente: mayor estabilidad, factor de preconcentración (E) mucho más alto en comparación con otras técnicas, transferencia de masa más rápida debido al pequeño radio del lumen de la membrana, facilidad de acoplamiento en línea (seguimientos ambientales) y automatización.

Otra característica importante de este tipo de sistemas de membrana es que la fase aceptora y donadora son fácilmente recuperables. Sin embargo, hay algunos inconvenientes, tales como la necesidad de disolventes de membrana muy hidrofóbicos para mantener la integridad de la membrana; así como el frecuente ensuciamiento del poro debido a efectos de superficie y a las partículas presentes en el sistema.

1.1.5.1 Soportes poliméricos de MLSFH.

Para la inmovilización de ML, las membranas poliméricas microporosas son utilizadas como una parte integral de las MLS. Para la elección de un soporte polimérico se toman en cuenta muchos factores, tales como la estabilidad, el tiempo de vida y el rendimiento de la ML. Entre las características que debe tener un soporte polimérico se encuentran: la hidrofobicidad, alta porosidad, tamaño pequeño de poro y tortuosidad adecuada. Los factores más importantes que influyen sobre la MLS son la estabilidad física del soporte y la velocidad de la transferencia de masa a través de la membrana. Los polímeros más empleados en las membranas poliméricas de hoja plana y de fibra hueca son polipropileno (PP), polietileno (PE) y politetrafluoroetileno (PTFE). En este trabajo nos enfocaremos solamente en las MLSFH (Tabla 1.1).

Tabla 1.1 Principales soportes poliméricos utilizados en las MLSFH⁵

Fibra Hueca	Material	Diámetro de Poro (μm)	Grosor (μm)	Diámetro del Lumen (mm)	Porosidad (%)
Gore-Tex TA001	PTFE	2	400	1.00	50
Mitsubishi Rayon					
KPF-190	Polipropileno	0.16	22	0.20	45
EHF-207	Polipropileno	0.27	55	0.27	70
Akzon-Nobel (Acurril)					
Plasmaphan	Polipropileno	0.2	170	0.33	--
Q3/2	Polipropileno	0.2	100	0.60	--
S6/2	Polipropileno	0.2			
Hoechst					
Celgard X-20	Polipropileno	0.03	25	0.40	40
Celgard X-10	Polipropileno	0.03	25	0.20	20

Todos estos soportes poliméricos han sido aplicados en la industria hidrometalúrgica para la recuperación de metales y muy pocos se han estudiado para su determinación analítica.

En la literatura existen pocas investigaciones acerca de las influencias de diferentes soportes de matriz en la extracción de ciertos compuestos químicos, por ejemplo, Audunsson G.⁷ investigó diferentes soportes en la extracción de aminas (Fluoroporo, Mitex y Duraporo), observando que membranas con diámetro de poro $\geq 3.0 \mu\text{m}$ muestran fugas entre la disolución donadora y la disolución aceptora.

1.1.6 Acarreadores de membranas líquidas.

La eficiencia y selectividad de la pertracción puede ser incrementada por medio de la adición de un acarreador específico en la fase de membrana. Muchos de estos acarreadores fueron utilizados inicialmente para extracción con disolventes en la industria de la hidrometalurgia. Sin embargo, nuevos acarreadores han sido diseñados solamente para la pertracción con membranas líquidas.

Algunas de las características que debe presentar un buen acarreador para pertracción de MLS son:

- Cinética rápida de formación y descomposición de los complejos en la interfase de la membrana
- No presentar reacciones secundarias
- No presentar reacción irreversible o de degradación
- Baja solubilidad en la disolución acuosa de la fase donadora y aceptora
- Baja toxicidad de biomasa, especialmente en el caso de aplicaciones en sistemas biológicos
- Precio aceptable, especialmente en la aplicación industrial

Aunque los acarreadores pueden emplearse para la extracción de una gran variedad de compuestos químicos, interesan para este trabajo los utilizados para la extracción de metales. Debido a la gran cantidad de acarreadores de metales existentes en el mercado, éstos se pueden clasificar de acuerdo a su estructura química en: básicos, ácidos y quelantes, ácidos alquilfosfóricos, ácidos carboxílicos, neutros o solvatantes, macrocíclicos y macromoleculares principalmente⁸ (tabla 1.2).

Aunque no se tiene una correlación entre la selectividad y la eficiencia de transporte con las propiedades fisicoquímicas de los acarreadores, algunos estudios han indicado que acarreadores básicos con constantes de basicidad pequeña presentan baja selectividad, en cambio aquellos con constante de basicidad alta, resultan ser más selectivos. Para los extractantes ácidos también la selectividad resulta ser baja y normalmente se encuentra controlada por el pH; en cambio para los acarreadores quelantes tiende a ser más alta por su interacción conformacional y específica. Los acarreadores macrocíclicos y moleculares tienen generalmente una selectividad muy alta, dependiendo de su estructura química⁹.

Tabla 1.2 Principales tipos de acarreadores de cationes metálicos más ampliamente reportados en la literatura ⁸

Tipo de acarreador	Ejemplos	Cationes
Básicos		
- Aminas cuaternarias - Aminas terciaria - Piridina y derivados	ALIQUAT 336 TOA, ADOGEN 364 TDPNO	Au (III), Cd(II), Cr(VI), Cu (II), Pd (II), Pt (IV) Cr (IV), Zn(II), Cd(II), Pb(II) Ag(I), Cr(VI), Zn(II), Cd(II)
Ácidos y quelantes		
- Hidroxioximas - Hidroxiquinoleínas - β-Dicetonas	LIX 84, Kelex-100 Benzoiacetona, Dibenzoilacetona	Cu(II) Cd(II), Pb(II) Sc(III), Y(III), La(III), Pr(III)
Ácidos alquilfosfóricos	D2EHPA, DEHDTPA	Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II).
Ácidos carboxílicos	Ácido Láurico, Lasalocid A	Pb(II), Cu(II), Cd(II)
Neutras o solvatantes		
- Ácidos éster fosfóricos - Ácidos éster fosfónicos - Otros	TBP, DBBP CMPO, TODGA, TOPO Polietilenglicol	U(VI) As(V) Pb(II), Ce(III), Cs ⁺ , Sr(II)
Macrocíclicos y macromoleculares		
Éteres corona y calixarenos	DC18C6, BuDC18C6	Na ⁺ , K ⁺ , Li ⁺ , Cs ⁺ , Ba(II), Sr(II), Pb(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Ag(I), Au(III), Cd(II), Zn(II)
Otros	Batofenantrolina, Batocuproína	Lantánidos

1.1.7 Aplicaciones analíticas de las membranas líquidas soportadas

En contraste al gran número de aplicaciones industriales de las ML, sólo unas cuantas aplicaciones analíticas han sido reportadas. Sin embargo, esta técnica muestra una gran capacidad para la separación analítica y la preconcentración, así como la posibilidad del análisis in situ de trazas de iones metálicos, aniones inorgánicos y trazas orgánicas en muestras biológicas y ambientales, para su posterior determinación por técnicas analíticas instrumentales, tales como: espectroscopia de absorción atómica, voltamperometría, espectroscopia de masas acoplada inductivamente, fluorometría o técnicas cromatográficas. En este trabajo sólo hablaremos de la utilidad de las MLS en la preconcentración de iones metálicos. Algunos ejemplos de esta aplicación se muestran en la Tabla 1.3⁵.

Tabla 1.3 Algunas aplicaciones analíticas de MLS para preconcentración de iones metálicos de aguas naturales, residuales y subterráneas⁵.

Metal	Acarreador (solvente usado en el soporte)	Soporte	Disolución aceptora
Cu	Oxima (Queroseno)	Hoja plana (Celgard 2500)	0.1 M HCl
Cu	Batocuproina (Cloroformo)	Hoja plana (PTFE)	H ₂ O
Cd	Cloruro de trioctilmetilamonio (Cloroformo)	Hoja plana (PTFE)	0.1 M NH ₄ NO ₃ /NH ₃ buffer pH= 9.7
Cu, Cd, Co, Ni, Zn	Cloruro de trioctilmetilamonio HDEHP (Queroseno)	Hoja plana (PTFE)	0.1 M HNO ₃
Cu, Pb, Cd, Zn	Didecil 1,10-diaza 18-corona-6-eter + ácido láurico (fenilhexano/Tolueno)	Hoja plana (Celgard 2500)	5 x 10 ⁻⁴ M CDTA* o 10 ⁻³ M Na ₂ P ₂ O ₇
Cu, Pb, Cd, Zn	Didecil 1,10-diaza 18-corona-6-eter + ácido láurico (fenilhexano/Tolueno)	Fibra Hueca (Accurel Q3/2) longitud = 21 cm, d.i= 600 µm; d.e= 800 µm.	5 x 10 ⁻⁴ M CDTA*
Ciano complejos Au, Fe, Ni, Co, Pd, Pt, Cr, As, Cs	Cloruro de Metiltrioctilamonio (t-butil eter)	Hoja plana (PTFE)	10 ⁻² M NaClO ₄

*CDTA= ácido 1,2-Ciclohexil

La utilización de membranas líquidas tiene un gran número de ventajas en comparación con otras técnicas empleadas en química analítica. Estas ventajas no sólo conciernen a la selectividad, poder de enriquecimiento, y posibilidad en la automatización, sino también a aspectos económicos y de salud.

1.1.7.1 Separación analítica y preconcentración de iones metálicos.

Existen pocos reportes del uso de las MLS como método de análisis de trazas de iones metálicos, sin embargo, su utilidad en esta área comenzó desde 1968 por Cox, et al. para la preconcentración de Cu (II) usando oxima y queroseno como acarreador y disolvente. Ellos encontraron factores de preconcentración (E) de 10 después de 60 min, mostrando que E era independiente de la concentración de Cu (II), fuerza iónica y pH sobre los rangos examinados⁵. Desde entonces se han investigado factores que pueden afectar la preconcentración del metal en este tipo de sistemas, como tipo de acarreador, solvente usado, tipo de soporte polimérico, etc.

Para la obtención de factores de preconcentración con tiempos más reducidos, las membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH) son las más adecuadas; en este tipo de dispositivos los volúmenes de la disolución donadora y aceptora son muy diferentes, debido a que el diámetro de la membrana de fibra hueca es pequeño.

1.1.7.2 Análisis in situ

Otra ventaja que ha provocado interés en los últimos años sobre la utilización de dispositivos de membranas líquidas es la posibilidad de análisis in situ de medios acuáticos; entre las principales ventajas se encuentran^{5,6}:

- Eliminación de artefactos debidos al muestreo manual.
- Minimización de costos generales de la recolección de datos (en particular debido a la reducción del tiempo de análisis).
- Posibilidad de análisis a tiempo real, permitiendo la rápida detección de contaminantes entrantes (seguimiento analítico de residuos industriales o calidad del agua en plantas de tratamiento)
- Capacidad de acumular información espacial detallada y temporal de ecosistemas completos.
- Posibilidad de realizar mediciones en lugares de difícil acceso (lagos profundos u océanos).
- Posibilidad de medir gradientes de concentración y flujos en interfases ambientales (agua-sedimentos; aire-agua)

La característica principal de las mediciones in situ es la posibilidad de mantener la muestra en su estado original durante el muestreo y su manipulación, sin alterar los procesos químicos, físicos y biológicos que ocurren en ella, los cuales pueden continuar incluso después de la colección de la muestra.

Aunque el desarrollo de aplicaciones de MLS para el análisis de campo o in situ de muestras acuosas se encuentra todavía en la infancia, los resultados actuales muestran muchas ventajas como: alta selectividad, mínima manipulación de la muestra, fácil automatización, análisis en tiempo real y aplicación a amplios rangos de iones metálicos, aniones inorgánicos y compuestos orgánicos.

Como consecuencia de esto se han creado sistemas automatizados en línea acoplados a MLS para la determinación de ciertos compuestos químicos.

Las MLS pueden ser usadas in situ de dos maneras:

- Dispositivo independiente preconcentración/separación, que permite mediciones posteriores de concentración en el laboratorio. También se le conoce como preconcentración de campo, donde la disolución aceptora se lleva al laboratorio y se analiza por detección instrumental.
- Como una sonda integrada a un dispositivo de preconcentración/separación, que incluye un detector para análisis en tiempo real de los compuestos examinados en la disolución aceptora.

Algunos autores consideran que el desarrollo de micro o al menos mini-sistemas es importante para la aplicación in situ de MLS en muestras acuosas. Esto traería diversas ventajas como aumento de la sensibilidad, posible ausencia de procesos complicados en la interfase e integración de microsensores.

Otra característica importante de las MLS es la posibilidad de determinar tres tipos de especies más importantes en el análisis ambiental: el ión o compuesto libre (no acomplexado), la concentración total de todos los complejos lábiles y los complejos lipofílicos. Estos compuestos son parámetros claves para investigación de biodisponibilidad, ecotoxicidad y ciclos biogeoquímicos⁶.

Buffle, et al.¹⁰ han desarrollado sistemas para la especiación de diversos metales en aguas naturales. A tales sistemas se les han acoplado detectores electroquímicos que han promovido su incorporación en dispositivos integrados.

1.2 Zinc (Zn)

1.2.1 Propiedades químicas y producción.

El zinc (del alemán Zink) de número atómico 30 y masa atómica 65.40 unidades de masa atómica (u.m.a), pertenece al grupo 12 en la serie química de los metales de transición de la tabla periódica. Físicamente es un sólido de color azul grisáceo pálido, bastante quebradizo a la temperatura ordinaria, pero bastante maleable a temperaturas entre 100 y 150°C.

El Zinc actúa como anfótero y se disuelve en bases fuertes y ácidos minerales. Tiene la propiedad de reducir a los iones de elementos metálicos, excepto a los provenientes de metales alcalinos y alcalinotérreos, así como aluminio. En disolución acuosa el catión Zn^{2+} puede ser coordinado con 4, 5 ó 6 ligandos principalmente.

Este elemento ocupa el lugar 23 de los elementos más abundantes en la tierra. Los minerales de donde se extraen son principalmente: esfalerita o blenda (sulfuro de zinc), smithsonita (carbonato), hemimorfita (silicato) y franklinita (óxido).

Del total de zinc consumido en el año 2010 en el mundo, alrededor del 50% fue utilizado en el galvanizado, 21% en aleaciones de zinc, 16% en latón y bronce, y 8% en otros usos. Los compuestos de zinc fueron usados principalmente en la agricultura, productos químicos, pintura e industria del caucho¹¹. Los mayores productores fueron China, Perú, Australia y Estados Unidos; México ocupa el noveno lugar, siendo los principales productores los estados de Zacatecas y Chihuahua¹² (Figura 1.8).

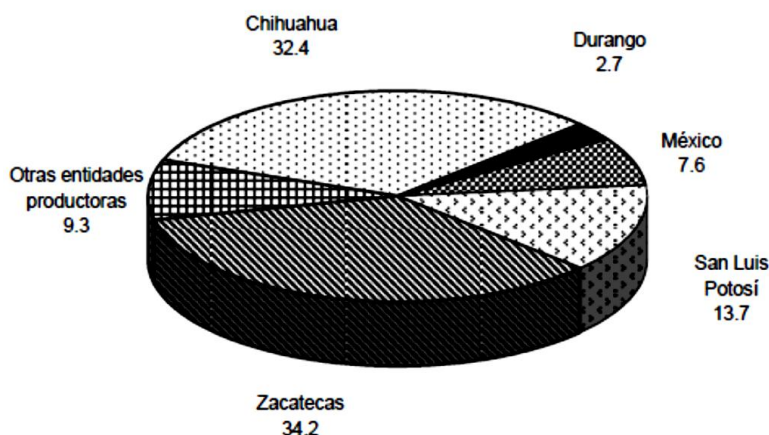


Figura 1.8 Principales estados de México productores de zinc en el año 2009. Figura tomada del Instituto Nacional de Estadística y Geografía 2010¹²

1.2.2 Zinc y el ambiente.

1.2.2.1 Contaminación del zinc

El zinc se libera al ambiente de forma natural y por actividades antropogénicas. Estas últimas son más severas en áreas locales cercanas a la zona de liberación del metal. Las concentraciones naturales de zinc se encuentran descritas en la Tabla 1.4.

Tabla 1.4 Concentraciones de zinc en la naturaleza¹³

MEDIO	CONCENTRACIÓN
Aire	Arriba de 300 ng/m ³
Agua dulce	<0.1-50 µg/L
Agua de mar	< 0.002-0.1 µg/L
Sedimentos	Arriba de 100 mg/kg de peso seco
Suelo	10-300 mg/kg de peso seco

Las emisiones antropogénicas de zinc a partir de los procesos de la minería y de la manufactura (producción de zinc, hierro, productos químicos, papel, y productos derivados del petróleo) en los ecosistemas acuáticos se dan como 33 000 a 178 000 toneladas/año¹³.

Otros 15 000 a 81 000 toneladas/año proceden de las aguas residuales domésticas, 21 000 a 58 000 toneladas/año a partir de las precipitaciones atmosféricas y 2 600 a 31 000 toneladas/año a partir de los vertidos de lodos de las depuradoras. La entrada total a nivel mundial se estimó en 77 000 a 375 000 toneladas/año¹³⁻¹⁵.

El zinc puede reciclarse sin la pérdida de sus propiedades físicas y químicas. En la actualidad, alrededor del 30% del zinc suministrado en el mundo llega a ser reciclado, siendo principalmente del reciclado de productos que contienen zinc (desechos de acero galvanizado), así como de diversos residuos derivados de procesos industriales.

1.2.2.2 Toxicidad

Se sabe que el zinc es un elemento esencial en la dieta humana y demás organismos; los rangos estimados de consumo humano de zinc van desde 5.6-10 mg/día para niños e infantes de 2 meses a 11 años de edad, mientras que de 12.3-13.0 mg/día para niños de 12-19 años, y de 8.8-14.4 mg/día para adultos de entre 20-50 años¹³.

El envenenamiento en el ser humano ocurre a 1000-2500 mg/L (150 mg/kg), ocasionando molestias gastrointestinales, náuseas y diarrea. De una forma más indirecta el consumo desproporcionado de zinc produce deficiencia de cobre en los seres humanos. De igual manera, estudios farmacéuticos del consumo de zinc han asociado éste con efectos como leucopenia y anemia microcítica.

Aunque la toxicidad de un elemento químico va a ser dependiente de una gran variedad de factores como: organismo (especie, tamaño, edad), medio (tipo de ecosistema, temperatura, pH, materia orgánica, iones concomitantes, etc.), tiempo de exposición y especie química, se pueden tomar como referencias ciertos parámetros que nos indiquen la toxicidad de una sustancia química.

Se han realizado estudios en diversos seres vivos como: ratas, ratones, hurones, conejos, perros, etc., en diferentes edades administrando en ellos diversas dosis de zinc (Zn_2SO_4) en determinado tiempo, observando alteraciones en los testículos, pérdida de peso, anemias, disminución de la capacidad pulmonar, hipertrofia pancreática, etc., e incluso la muerte. Para tener una idea, todo esto ocurre a concentraciones orales que van desde 0.5 mg/L hasta administrar 3000 mg/kg o más por 6 meses. En el ser humano, al igual que en los animales de laboratorio, se comienza a manifestar la toxicidad a concentraciones altas (2500 mg/L), como ya se ha mencionado antes¹³.

Se ha estudiado también la CL50 de ciertos microorganismos presentes en el agua, observando concentraciones en un rango de 0.25 a 50 mg/L a un tiempo de exposición de 24 hrs. En cambio, los microorganismos presentes en la tierra son menos afectados por el zinc, esto debido a la presencia de materia orgánica.

En organismos acuáticos como algas unicelulares se han obtenido CL50 que van desde 0.058 a 10 mg/L, siendo mucho más bajo para las especies marinas. En los animales

acuáticos se observan las siguientes características: (1) los peces de agua dulce son más sensibles a la cantidad de zinc que las especies marinas, (2) los embriones y las larvas son las etapas de desarrollo más sensible, (3) los efectos son letales o subletales para la mayoría de las especies en el rango 50-235 $\mu\text{g Zn / L}$ y 4.9-9.8 $\mu\text{g de Zn / L}$ para la trucha marrón (*Salmo trutta*), y (4) se producen modificaciones del comportamiento en concentraciones tan bajas como 5.6 $\mu\text{g Zn / L}$ ($8.5 \times 10^{-8} \text{ M}$). Los signos de envenenamiento de zinc en los peces incluyen hiperactividad seguida de pereza antes de la muerte, los peces nadan en la superficie, sin energía y sin coordinación, mostrando hemorragias en las branquias y la base de las aletas, escamas derramadas y agallas mucosas¹³⁻¹⁵.

1.2.3 Determinación analítica de zinc

La alta demanda de zinc y otros metales pesados para el consumo humano han provocado que gran parte de los desechos derivados de ellos se liberen directamente o indirectamente al ambiente, alterando las concentraciones presentes en forma natural. Es por esta razón que cada vez los reglamentos nacionales e internacionales en el cuidado ambiental son más estrictos. A pesar de que ya se han investigado cuáles son las concentraciones tóxicas que presenta el zinc y de otros metales en el ambiente sobre distintos organismos vivos, aún no se tiene una idea clara de los efectos a largo plazo que puedan provocar modificaciones dadas de estas concentraciones en la naturaleza, surgiendo de esta manera la necesidad de realizar seguimientos ambientales que nos permitan encontrar esas alteraciones y por lo tanto soluciones adecuadas. Es aquí donde surge la importancia del análisis químico, de buscar métodos químicos que nos permitan no solo medir concentraciones altas de ciertas especies químicas, sino también de las deficiencias de las mismas que puedan crear desequilibrios en los ecosistemas.

La detección de zinc en el ambiente tiene especial importancia, debido a que muchas veces se encuentra presente en bajas concentraciones, lo que dificulta su detección, debido a que algunas técnicas analíticas no son lo suficientemente sensibles para su determinación directa, resultando necesaria una preconcentración previa al análisis.

El zinc se encuentra presente en todas partes, por lo que resulta necesario tener especial cuidado en el muestreo, preparación de la muestra y en el análisis para evitar su contaminación. Por ejemplo aunque el zinc se encuentra en el agua natural en concentraciones más bajas de 1 $\mu\text{g/L}$, éstas se pueden contaminar hasta 20 $\mu\text{g/L}$ durante la manipulación¹³. Cuando se maneja en el nivel de ultratrazas es preferible utilizar al menos flujo laminar para evitar la contaminación aérea.

1.2.3.1 Técnicas instrumentales de determinación analítica del zinc

En este trabajo nos enfocaremos solamente al análisis de zinc de muestras acuosas, para el cual, como se puede ver en la tabla 1.5, existen una gran variedad de técnicas de medición, siendo las principales AAS e ICP.

Tal como se observa en la tabla 1.5, cada técnica analítica empleada requiere de un método adecuado de preparación de muestra, para obtener buenos límites de detección.

Al igual que en la determinación de otros metales, con el fin de disminuir los límites de detección de las técnicas analíticas, se recurre a métodos de preconcentración; para ello se han empleado una gran variedad de agentes complejantes como pirrolidinditiocarbamato de amonio (DCPA) ó dietilditiocarbamato (DDC) para extraer zinc, usando tricloroetano o cloroformo como disolvente. También se han utilizado técnicas de microextracción con disolventes, resinas quelantes (Chelex-100), así como el uso de ciertos soportes con ligandos de zinc inmovilizados como 8-hidroxiquinolina, ditiocarbamatos, etc (tabla 1.5).

Tabla 1.5 Principales técnicas analíticas en la determinación de zinc en muestras acuosas¹³

Muestra	Preparación	Técnica Analítica	Límite de detección
Agua	Filtración, acidificación	FAAS	50 µg/L (7.64×10^{-7} M)
Agua	DCPA, extracción MIBC	FAAS	-----
Agua	Filtración, acidificación	GF-AAS	0.1 µg/L (1.53×10^{-9} M)
Agua	Filtración, acidificación	ICP-AES	2 µg/L (3.06×10^{-8} M)
Agua	Filtración, acidificación EUA EPA, Método 200.8	ICP-MS	1.8 µg/L (2.75×10^{-8} M)
Agua/Agua de mar	DCPA/ extracción tricloroetano	GF-AAS	0.02 µg/L (3.06×10^{-10} M)
Agua/Agua de mar	Acidificación, radiación ultravioleta	DP-VRA	0.05 µg/L (7.64×10^{-10} M)
Agua de mar	Quelación DCPA	VRC	0.06 µg/L (9.17×10^{-10} M)
Agua/Agua de mar	Preconcentración con resinas quelantes	ICP-MS	0.05 µg/L (7.64×10^{-10} M)
Agua/lixiviados	acidificación	FRX	5 mg/L (7.64×10^{-5} M)

*Las abreviaturas de las técnicas se encuentran en la sección de abreviaturas y símbolos pág. v

En muestras naturales acuosas la determinación analítica involucra la cuantificación de zinc total de la muestra, zinc disuelto o algún análisis de especiación de zinc. En criterios de calidad solamente se toma en cuenta la concentración total de zinc. Para ello se han utilizado filtros de membrana con tamaño de poro de $0.45\ \mu\text{m}$; en el caso de la especiación la principal preocupación radica en la determinación de la especie biodisponible; para ello se han aplicado una gran variedad de procedimientos tales como: ultrafiltración, diálisis, intercambio de ligando, separación con resinas quelantes y técnicas de medición como la determinación por voltamperometría de redisolución anódica y catódica, que permiten la diferenciación de las especies lábiles y no lábiles.

Las principales técnicas instrumentales utilizadas tanto para el análisis de zinc como de otros metales que ofrecen una detección específica resultan ser la espectroscopia de absorción (FAAS, GAAS) y emisión atómica (ICP-AES, ICP-MS), la fluorescencia de rayos X (FRX), técnicas electroanalíticas como polarografía o voltamperometría y análisis de activación neutrónica (AAN).

En el caso de la FAAS, ha sido utilizado por mucho tiempo como la técnica estándar para la determinación de zinc. Esta técnica es muy sensible; en análisis directo el límite de detección instrumental es de $5\ \mu\text{g/L}$ ($7.65 \times 10^{-8}\ \text{M}$) aunque el rango óptimo de concentración es de $50\text{--}2000\ \mu\text{g/L}$ ($1 \times 10^{-7}\text{--}3 \times 10^{-5}\ \text{M}$). El GF-AAS ofrece aún mejores límites de detección para el análisis directo.

La técnica de ICP-AES es considerablemente más sensible que la FAAS y es posible obtener límites de detección (L.D) de $2\ \mu\text{g/L}$ ($3 \times 10^{-8}\ \text{M}$) con análisis directo, aunque optimizando el equipo (plasma axial, nebulización ultrasónica), se pueden llegar a L.D de $0.2\ \mu\text{g/L}$ ($3 \times 10^{-9}\ \text{M}$).

El ICP-MS ofrece excelente sensibilidad. Los límites de detección instrumental para zinc en agua fresca son de $20\ \text{ng/L}$ ($3 \times 10^{-10}\ \text{M}$) usando sistemas de nebulización convencional. Sin embargo estos límites de detección no se logran alcanzar a menos que se lleven procedimientos estrictos para evitar la contaminación del zinc, además de que no se pueden introducir muestras con contenido de sólidos mayor a $0.1\ \%$, ya que esto crea problema de nebulización.

La técnica de FRX se aplica principalmente a muestras sólidas, la cual, alcanza límite de detección de 240 mg/kg por análisis directo. Sin embargo, para el análisis de muestras líquidas es común que se emplee la preconcentración por adsorción o complejación.

El análisis de activación neutrónica (AAN) es una técnica útil para el análisis no destructivo de muestras sólidas y requiere poca preparación de estas. Su principal ventaja es el análisis multielemental; sus mayores desventajas son la limitada disponibilidad (equipo costoso) y los largos tiempos de análisis cuando se utilizan radionucléotidos de vida larga¹⁶.

De las técnicas electroanalíticas, la polarografía es raramente empleada excepto para muestras con altas concentraciones de zinc mayores de 10 µg/L ($>1.53 \times 10^{-7} \text{M}$). Para muestras acuosas ambientales, las técnicas de voltamperometría son esenciales, ofreciendo límites de detección en agua natural en el rango de ng/L. Una ventaja de esta técnica es la preconcentración in situ durante la acumulación, evitando con ello la contaminación por manipulación de la muestra. La principal desventaja de esta técnica es la interferencia potencial de altas concentraciones de compuestos orgánicos.

La voltamperometría de redisolución catódica (VRC) también ha sido exitosamente aplicada para la detección de concentraciones de zinc en agua de mar. Para ello se requiere de la formación de un complejo del zinc con APDC, el cual puede ser acumulado en el electrodo de mercurio para su posterior detección. Esta técnica es empleada en muestras vírgenes, donde la interferencia de otros metales o ligandos es menor.

1.2.3.2 Métodos de preconcentración de zinc de muestras acuosas

Aunque en la actualidad existen diversos instrumentos analíticos para determinación de diversos metales a niveles trazas, los métodos de preconcentración permiten obtener bajos límites de detección, así como la ventaja de evitar las interferencias de matriz durante el análisis de muestras reales como el agua natural¹⁷. Como ya se había mencionado antes, existen pocas publicaciones que enfoquen sus estudios a técnicas de extracción de metales para su determinación analítica.

De los principales métodos de preconcentración de zinc para su posterior determinación analítica que se encuentran reportados en la literatura son: coprecipitación, ultrafiltración, electrodeposición, flotación, intercambio iónico, extracción en fase sólida, extracción de

punto de nube y extracción con disolventes (líquido-líquido)^{18, 19}, siendo la extracción en fase sólida (EFS) la más utilizada e investigada en la actualidad. Se han estudiado una gran variedad de adsorbentes para esta técnica, como resinas quelantes poliméricas, gel de sílice con adsorbentes y recientemente biopolímeros²⁰.

Son pocos los artículos que reportan la extracción selectiva de Zn(II) en medios acuosos sin la presencia de algún otro metal, por lo regular los métodos desarrollados van acompañados de la extracción de más de 1 metal. Existen en la actualidad una gran variedad de artículos que reportan la extracción de zinc utilizando como técnica la EFS, los cuales utilizan diversas fases estacionarias muy conocidas como C-18, SBA-15 o recientemente la resina Chitosán^{20, 21}, para incrementar la selectividad las fases sólidas se modifican químicamente con un agente quelante como la 8-hidroxiquinolina (derivados del Kelex-100) u otros tipos de acarreadores ya ampliamente conocidos como Aliquat 336 (Cloruro de metiltricaprililamonio), PAN (1-(2-Piridilazo)-2-naftol) y DEHPA (Ácido (2-etilhexil) fosfórico) (tabla 1.6).

Pérez-Quintanilla, D., et al.²² funcionalizaron soportes de silica (MSU-2 y HMS) por medio de un ligando orgánico conocido como 5-mercapto-1-metiltetrazol (MTTZ); estudiaron diversos factores que pueden afectar en la preconcentración de Zn(II), tales como tiempo de agitación y pH de la disolución.

Algunos otros autores han utilizado mezclas de extractantes como Vellaichamy, S., et al.¹⁸, los cuales emplearon DEHPA-TOPO (Óxido de trioctilfosfato), con la particularidad del empleo de nanotubos de carbón para la absorción de Cu(II), Ni(II) y Zn(II).

Otra fase sólida de reciente aplicación para la extracción del zinc, es la reportada por Ciftci, H., et al.¹⁹, quienes utilizan un polímero orgánico macroporoso Duolita XAD 761, obteniendo un límite de detección (L. D) de 3.54 µg/L (5.41×10^{-8} M) y un E de 200.

Recientemente Sacmaci S., et al.²³, publicaron un método de preconcentración por medio de extracción líquido-líquido utilizando un nuevo agente complejante el cual llamaron MMPC (Metil-2-(4-metoxi-benzoil)-3-(4-metoxifenil)-3-oxopropanoilcarbamato) selectivo para Fe(III) y Zn(II), del cual obtuvo 0.32 µg/L (4.9×10^{-9} M) como L.D utilizando la AAS como técnica analítica, siendo este L.D mucho más bajo que otros métodos mencionados en la tabla 1.6;

además de que su factor de preconcentración fue de 100, mucho más bajo que algunos métodos de EFS reportados (tabla 1.6).

Otra técnica encontrada en la literatura es la de extracción punto de nube (EPN), utilizada por Ghaedi, M.²⁴ para la preconcentración de Pb (II) y Zn(II) en medio acuoso. En esta técnica se utiliza BPIM (3-[(4-bromofenil)(1-H-inden-3-il)metil]-1-H-indano) como agente complejante y como agente surfactante Triton X-114, obteniendo L.D de 1.6 ng/mL (2.44×10^{-11} M), ya que se utiliza FAAS como técnica analítica, pero a diferencia con otras técnicas, esta resulta con bajo factor de preconcentración.

De las extracciones en donde se utilizan membranas poliméricas, Giokas, D.M., et al.²⁵ presentan un trabajo donde utilizan acetato de celulosa como base y PAN como agente complejante, colocándose esta membrana directamente en la muestra acuosa que contenía Zn(II) para después retirarse y lavarse, la disolución así obtenida se leía en AAS, con este método se obtiene un L.D de 0.7 µg/L (1.07×10^{-8} M) y un E igual a 100, mucho mejor resultado que en la EFS.

Como se observa claramente en la tabla 1.6 de las técnicas instrumentales de análisis es principalmente la FAAS el más utilizado; esto debido a la economía y versatilidad de la técnica espectroscópica. En menor grado se emplean GF-AAS e ICP-AES, debido a que resultan ser técnicas más caras y mas tediosas como en el caso de GF-AAS.

A pesar de que el uso de MLS como un método de preconcentración de metales para la determinación analítica en medios acuosos ha tenido éxito, en la literatura no se encuentra reportada la aplicación de esta técnica al zinc con fines analíticos, sin embargo, sí se ha reportado la utilización de MLS como un método de recuperación de zinc de diversos medios acuosos, como ya hemos mencionado anteriormente, principalmente en la industria hidrometalúrgica. Como pudimos observar, existen pocas técnicas para la preconcentración de Zn(II) para su posterior determinación analítica. También es evidente que los métodos desarrollados en diversos artículos son complejos y tediosos, ya que conllevan una gran cantidad de pasos en el procedimiento de extracción; además de que muchas de las técnicas de EFS presentadas gastan una cantidad de disolvente considerable, de ahí la importancia del estudio de nuevos métodos de extracción de metales que sean más amigables con el medio ambiente y con la salud de los analistas.

Tabla 1.6 Principales Métodos de Preconcentración de zinc

Muestra	Analito (Metal)	Preparación	Técnica Analítica	Límite de detección	E	Año de publicación	Referencia
Agua de mar	Zn(II)	EFS/C18-Aliquat336	GF-AAS	$3.67 \times 10^{-11} \text{M}$	-----	1996	Akatsuk K., et al. (26)
Agua	Pb(II), Zn(II) y Cd(II)	EFS (Silica) /1,8 - Dihidroxiantraquinona	FAAS	----	200	2002	Goswami, A., et al. (27)
Agua de mar, rio y lago	Zn(II)	Membrana Polimérica/AC-PAN	FAAS	$1.07 \times 10^{-8} \text{M}$	100	2002	Giokas, D.L., et al. (25)
Agua	Cu(II), Pb(II), Ni(II), Zn(II) y Co(II)	EFS (silica)/8- Hidroxiquinolina	FAAS	---	200	2003	Goswami A., et al. (28)
Agua	Zn(II)	SIF/EFS	FAAS	$1.68 \times 10^{-8} \text{M}$	26	2005	Cassella, R.J., et al. (29)
Agua	Zn(II)	EFS-IF/8-Hidroxiquinolina- Chitosan	FAAS	$1.22 \times 10^{-8} \text{M}$	17.6	2008	Schneider- Carletto, J., et al. (18)
Agua	Pb(II) y Zn(II)	EPN/BPIM	FAAS	$2.44 \times 10^{-11} \text{M}$	30	2009	Ghaedi, M., et al.(24)
Agua	Zn(II)	EFS/MTTZ-MSU-2 y HMS	FAAS	$8 \times 10^{-9} \text{M}$	200	2009	Pérez-Quintanilla, D. (30)
Agua	Zn(II)	EFS/EVA	En línea/ICP-AES	$1.22 \times 10^{-9} \text{M}$	44	2010	Escudero, L.A., et al. (31)
Agua	Cu (II) y Zn(II)	EFS/Duolita XAD-761	FAAS	$5.41 \times 10^{-8} \text{M}$	200	2010	Ciftci, H., et al. (22)
Agua	Zn(II)	MEFL/PAN	FAAS	$1.21 \times 10^{-8} \text{M}$	76	2010	Ma, J., et al (32)
Agua	Cu(II), Ni(II) y Zn(II)	EFS/nanotubos de carbón (D2EHPA-TOPO)	FAAS	$7.64 \times 10^{-7} \text{M}$	25	2011	S. Vellaichamy(21)
Agua	Fe(III) y Zn(II)	ELL/MMPC	FAAS	$4.89 \times 10^{-9} \text{M}$	100	2011	Sacmaci, S. (23)

1.2.4 Agentes extractantes del zinc

El estudio de agentes extractantes para la recuperación de zinc ha sido generalmente investigado para la industria minera (hidrometalurgia). Se han reportado en las publicaciones relacionadas con el tema principalmente 3 medios de extracción, los cuales son: sulfatos, cloruros y fosfatos. En la tabla 1.7 se puede ver que los agentes extractantes empleados dependen mucho del medio en el que se encuentran presentes. En el caso del primero, se comportan como agentes intercambiadores de protones y la extracción de Zn(II) va a depender del pH³³.

Tabla 1.7 Principales agentes extractantes de zinc ^{33,34}

MEDIO	Sulfatos	Cloruros	Fosfatos
EXTRACTANTES	DEHPA	DEHPA	DEHPA
	PC-88A	ALIQAT 336	CYANEX 272
	CYANEX 272	CYANEX 923	CYANEX 301
	CYANEX 301	KELEX 100	KELEX 100
	CYANEX 302	ACORGAN ZNX-50	TBP
	IONQUEST 290	TBP	

El DEHPA ha sido usado exitosamente como un extractante para muchos iones metálicos (incluyendo el zinc), debido a su gran capacidad de extracción y bajo costo. Este se ha utilizado como extractante de zinc mucho más eficiente que para otros iones metálicos bivalentes como Cu, Ni, Co y Cd. El orden de extracción de 8 iones metálicos de una disolución de sulfatos usando DEHPA han sido reportados en función del pH como Fe(III) > Zn(II) > Cu(II) > Co(II) > Ni(II) > Mn(II) > Mg(II) > Ca(II) ^{33,34}.

El CYANEX 272 (85% ácido bis(2,4,4-trimetilpentil) fosfínico) ha sido también usado, así como sus derivados tio-sustituídos (CYANEX 302 y CYANEX 301), en la extracción de varios iones metálicos. Varios estudios han reportado la extracción Fe, Zn, Cr, Cu y Ni con este agente extractante en medio de sulfatos o sulfúricos.

En el caso del CYANEX 301, éste ha resultado ser más selectivo sobre Ca y Mg, sin embargo, este compuesto, como el DEHPA, forma fuertes complejos con el Fe(III), limitando la utilidad de estos compuestos en la escala industrial. Sin embargo, se pueden extraer simultáneamente Zn(II) y Fe(II) a pH bajo (1-1.5), seguido por la separación selectiva de Zn(II) por medio del uso de H_2SO_4 ³³.

Una manera de abordar este problema es la mezcla del extractante con otros reactivos como Tri-n-butil fosfato (TBP), Óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO), CYANEX 923 y ciertas aminas. Otros compuestos que separan el Fe(III) del Zn(II) en H_2SO_4 son PC-88A y CYANEX 272, este último provee separación selectiva de Fe (III) del Zn(II) a un $\text{pH} \approx 1.8$. Una ventaja importante del empleo de la extracción de Zn(II) con DEHPA o CYANEX 301 después de remover el Fe(III) es la flexibilidad de la elección del rango de pH de trabajo.

Otro agente extractante investigado es el IONQUEST 290, aunque contiene el mismo principio activo del CYANEX 272, este último tiene una pureza igual al 85 %, mientras que el primero del 95%, razón por la cual este extractante presenta índices de recobro del 5 al 10 % más alto³⁴.

En el medio de cloruros la extracción de Zn(II) se logra a través de diversos extractantes, como óxidos y ácidos organofosforados, reactivos quelantes y aminas; el mecanismo de la extracción y de la elección del extractante va a depender de la formación de diferentes clorocomplejos a diferentes concentraciones de Cl^- ; el CYANEX 302, el cual es un tio-derivado del CYANEX 272, ha sido reportado como un extractante de Zn(II) mucho más poderoso que el DEHPA, además de que provee selectividad sobre el Ca(II); de los agentes quelantes, el Kelex 100 es uno de los más notables en la extracción de Zn(II). Zhivkova, S., et al. estudiaron diversos agentes extractantes, entre ellos el Kelex 100, el cual resultó ser el reactivo más adecuado para la separación de Zn y Fe de soluciones de cloruros, utilizando como solvente orgánico el queroseno. Demostraron que la eficiencia de recobro del Kelex-

100 es mucho más alta que la de la mezcla de extractantes TBP/DEHPA, debido a que sólo se requirieron 3 pasos de extracción utilizando el Kelex 100, mientras que 6 con la mezcla de extractantes (TBP/DEHPA). En el caso del bis-bencimidazol (ACORGAZX 50), ha sido reportado como un agente extractante selectivo de Zn(II) en la presencia de Fe, As, Ca, Cr, Pb, Mg, Mn y Ni. Sin embargo, este compuesto nunca fue totalmente comercializado debido a la falta de demanda.

El Aliquat 336 también ha sido reportado como un agente extractante efectivo de Zn(II) en medio de cloruro, este reactivo es una amina cuaternaria y es selectiva sobre Co(II) y Ni(II). El TBP es por mucho el extractante mas extensamente estudiado en medios de cloruro, el cual se utiliza principalmente para la extracción de especies neutras en medios ácidos.

El CYANEX 923 también se aplica a este tipo de medios, formando un complejo 1(metal):2 (extractante); algunos estudios han indicado que este extractante es de cinética rápida para diferentes iones de transición 3d, siendo selectivo para Zn(II) en la presencia de iones metálicos asociados, tales como, Ti(IV), Mn(II), Co(II), Ni(II) y Cu(II).

En medio de fosfatos se han investigado la funcionalidad de los extractantes más conocidos para el Zn(II), observándose una similitud en la capacidad de extracción. Aunque investigaciones recientes han encontrado al DEHPA como el extractante de mayor utilidad en este tipo de medios, es tema que aún se encuentra en estudio³³.

1.3 Kelex 100

El compuesto 7-(4-Etil-1-Metiloctil)-8-Hidroxiquinolina registrado comercialmente como kelex-100 por Sherex Chemical Co., Dublín, Ohio, ahora conocido como Ashland Oil, Inc. es utilizado desde 1968 como reactivo para solvente de extracción de metales mineros^{35,36}. Actualmente es distribuido por Nanjing Odyssey Chemical Industry Co. Se encuentra reportado en la literatura dos estructuras diferentes para este compuesto, las cuales variaron con respecto a los años de fabricación, debido a las modificaciones en los procesos de producción³⁵⁻³⁸(Figura 1.9).

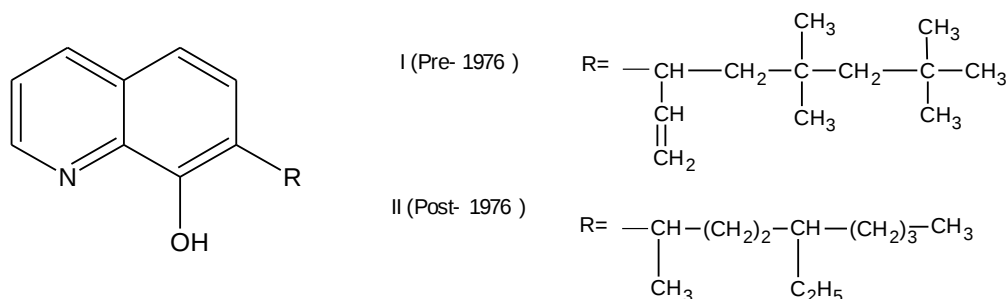


Figura 1.9 Estructura Kelex-100

El Kelex-100 es un derivado de la oxina (8-Hidroxiquinolina), compuestos de los cuales se han publicado artículos de su uso como extractante de metales desde 1933³⁹, la cual es usada por muchos analíticos debido a que es un extractante efectivo; este compuesto y sus derivados son anfotéricos, por lo que tienen la propiedad de actuar como agentes quelantes o bien como intercambiadores aniónicos en su forma protonada.

Hay 2 reactivos de Kelex disponibles comercialmente, Kelex 100 y Kelex 120, la diferencia entre los dos radica en que el segundo es una disolución del 20% v/v de Kelex 100 en p-nitrofenol⁴⁰.

Debido a su naturaleza química, el Kelex-100 no es un reactivo selectivo por sí mismo, y reacciona con una amplia variedad de cationes metálicos, tales como, cadmio, cobalto, cobre, plomo, galio, germanio, paladio, platino, rodio y zinc; sin embargo, su selectividad de cationes metálicos puede ser exitosamente activada por una selección cuidadosa de las condiciones del medio acuoso⁴¹.

El orden de extracción de metales por Kelex 100, en función del pH, ha sido dado como Cu(II)>Fe(III) >Ni(II)>Zn(II)>Co(II)>Fe(II)>Mn(II)>Mg(II)>Ca(II) en el intervalo de pH de 0 a 6; a pH alrededor de 3, solo el Fe(III) es co-extraído con cobre (probablemente debido a la oxina), entre el intervalo de pH de 3-5, Ni(II), Co(II), Zn(II) y Fe(II) pueden co-extraerse con Cobre o competir entre sí a pH de 5 a 6, dependiendo de las condiciones tales como concentración del metal, concentración del extractante, relación de la fase, etc. Mn(II) es

moderadamente extraído solamente a pH entre 4 y 6, y muy poco de Mg(II) o Ca(II) es extraído en el rango de pH de 0 a 6^{38, 42, 43} (Figura 1.10).

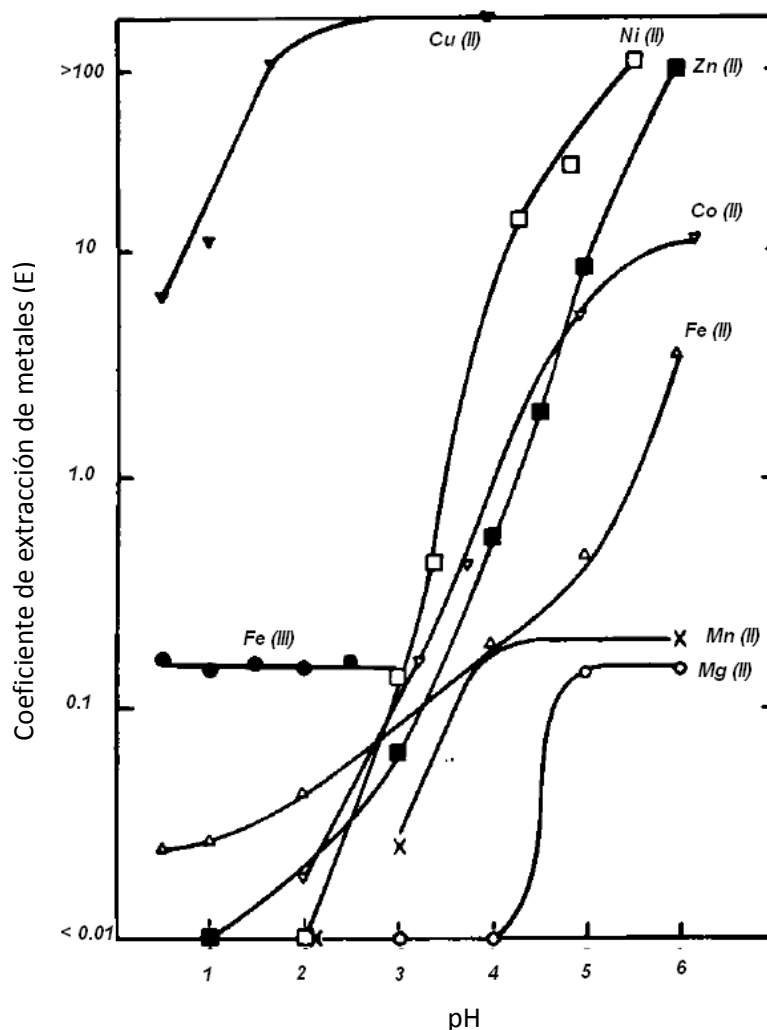
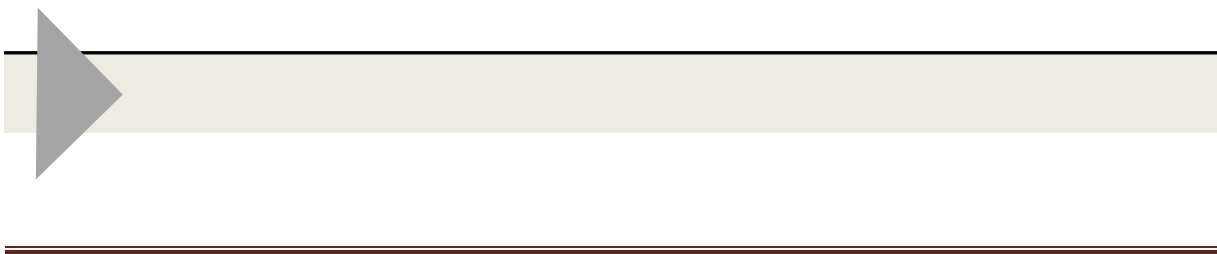


Figura 1.10 Extracción de metales por Kelex-100 en rangos de pH 0.5 a 6.0 (disolución donadora= 5g/L, Kelex-100= 0.5 M, tiempo 5 min, Relación de fases= 3:1, Acuoso/Orgánico). Figura tomada de Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy Part I⁴²

La cinética de extracción de Kelex-100 para cobre ha sido reportada ser más rápida que para LIX 64N, un agente muy empleado para este metal. Una propiedad del Kelex-100, la cual puede llegar a presentar problemas, es que tiende a formar sales con ácidos, debido a que la molécula contiene un nitrógeno terciario. Se ha comprobado que la velocidad de extracción de ciertos metales como Pd en soluciones de cloruro aumenta más de 600 veces cuando se añade a la fase acuosa una pequeña cantidad de tiocianato (SCN^-)³⁷.



2. Encuadre temático

2.1 Objetivo general

Evaluar un método de preconcentración de Zn(II) en soluciones acuosas por medio del empleo de membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH) y del acarreador comercial Kelex-100 para su posterior determinación analítica por espectroscopia de absorción atómica de flama (FAAS).

2.2 Objetivos específicos

- Determinar la cinética de preconcentración de Zn(II) por medio del empleo del agente extractante Kelex-100.
- Determinar y evaluar los parámetros del sistema que influyan significativamente en la preconcentración de Zn(II) por medio de las modificaciones de los mismos.
- Proponer un modelo de transporte a través de las MLSFH para el Zn(II) empleando Kelex 100 como acarreador.

2.3. Hipótesis

Debido a la capacidad de extracción selectiva del acarreador Kelex-100 sobre diversos iones metálicos a determinadas condiciones experimentales, y al empleo de membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH) como dispositivos de preconcentración, es posible, por medio del uso de MLSFH optimizar y evaluar un método de preconcentración y extracción de Zn(II) en medios acuosos, para su posterior determinación analítica.



3. Desarrollo experimental

3.1 Reactivos y materiales

La disolución donadora de Zn(II) se preparó por medio de la dilución de un estándar para espectroscopia de absorción atómica (1000 mg/L, Fluka); la disolución aceptora se preparó por medio de la dilución de ácido fórmico (Mallinckrodt, R.A); para el estudio de las interferencias de los aniones inorgánicos y de la materia orgánica sobre Zn(II) se empleó: carbonato de potasio (K_2CO_3), cloruro de sodio (NaCl), sulfato de sodio (Na_2SO_4), nitrito de sodio ($NaNO_2$), nitrato de sodio ($NaNO_3$), todos ellos Sigma Aldrich (R.A) y ácido húmico (Fluka, R.A). Se empleó como acarreador 7-(4-Etil-1-metiloctil)-8-Hidroxiquinolina (Kelex 100, Sherex Chemical Co. Inc., Dublin, OH, USA, representado en lo sucesivo como KH), el cual, se disolvió en 1-fenil-hexano (Aldrich, 97%) como disolvente orgánico. La membrana de fibra hueca de polipropileno 50/280 Accuarel (50 μm de espesor, 280 μm de diámetro interno y 0.1 μm de tamaño de poro) se adquirió de Membrane GmbH, Wuppertal, Alemania, la cual, se cortó manualmente en trozos de 15 cm para hacer el dispositivo. Se empleó una jeringa (BD Micro-Fine, 50 μL) para llenar y retirar la fase aceptora de la fibra hueca. Se emplearon para el ajuste del pH tanto de la fase donadora como de la fase aceptora ácido nítrico (J.T.Baker, R.A), hidróxido de sodio (Aldrich, R.A), ácido 4-morfolina etensulfónico (MES, Sigma, R.A) y tris (hidroximetil) aminometano (Sigma Aldrich, R.A).

3.2 Instrumentación

Se utilizaron un espectrofotómetro de absorción atómica de flama (Perkin Elmer 3100) y uno de plasma inductivamente acoplado a masas (Agilent 7500) para cuantificar el Zn(II) en las soluciones acuosas empleando las condiciones estándar recomendadas por el fabricante. Para mantener la concentración del metal homogénea en la disolución acuosa se empleó un agitador de plato orbital (IKA KS 260). El ajuste del pH tanto de la disolución donadora como de la disolución aceptora se realizó por medio de un medidor de pH (CORNING 440). El agua desionizada se obtuvo del purificador y desionizador Ultrapure Water Sytem Brandsed Thermolyne 04747. La medición de los pesos de las diferentes muestras se realizó por medio de una balanza analítica (Startorius CP225D).

3.3. Procedimiento experimental

3.3.1. Preparación de la membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH)

La preparación se realizó con el procedimiento establecido por Bautista-Flores⁴⁴, el cual consiste en 5 pasos:

1. Llenar el lumen de la membrana con la fase aceptora. Se inyecta por medio de una jeringa (BD Micro-Fine, 50 μ L) un pequeño volumen de la disolución aceptora, dejando que fluya cierto volumen de la misma, con el propósito de eliminar las impurezas presentes en el soporte polimérico.
2. Cerrar la membrana por los extremos. A diferencia del método original, por fines prácticos se sellan los extremos con calor en vez de utilizar laminillas de aluminio.
3. Colocar la membrana de fibra hueca dentro de la fase orgánica durante 2 minutos. Una vez sellados los extremos, la membrana se sumerge dentro de una disolución orgánica donde se encuentra disuelto el acarreador (fase orgánica), durante 2 minutos.
4. Retirar la membrana de la fase orgánica y sacudir el exceso.
5. Colocar la membrana en la fase donadora. Se coloca la membrana en un recipiente con forma rectangular que contiene un volumen variable de disolución donadora (100-500 mL) dependiendo del experimento que se realice, para finalmente colocarse bajo agitación.

3.3.2 Determinación analítica

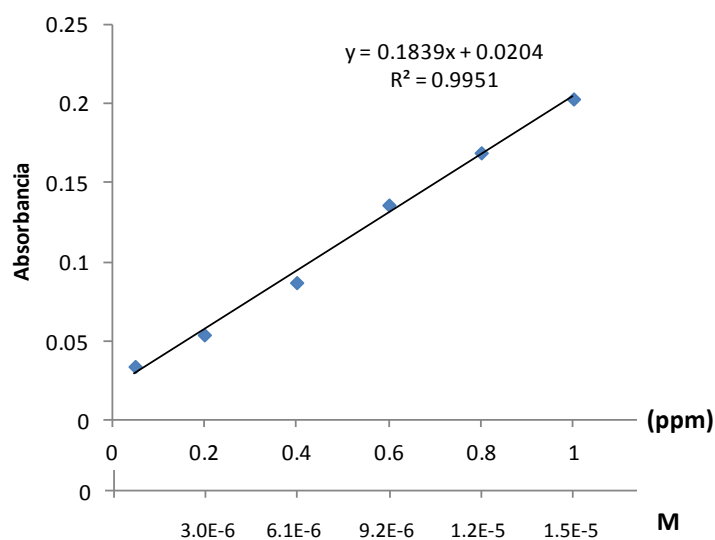
Una vez alcanzado determinado tiempo de agitación constante del sistema, se remueve el módulo de fibra hueca y se recolecta la disolución aceptora en un tubo de muestreo (previamente pesado), diluyéndola con agua ultrapura desionizada y se procede a la medición por espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS) bajo las condiciones mostradas en la tabla 3.1. La determinación del factor de dilución se realizó por diferencias de pesos.

Tabla 3.1 Condiciones de trabajo para FAAS

λ (nm)	213.9
Rendija (nm)	0.7
Flama	Aire-acetileno

Los valores de absorbancia se correlacionaron de acuerdo con una curva de calibración en los intervalos lineales de 0.05 a 1 ppm ó 7.6×10^{-7} M a 1.5×10^{-5} M como la ejemplificada a continuación:

Curva de calibración para Zn (II)



3.3.3. Determinación de la extracción

Se empleó como indicador de la extracción de metal de la fase donadora el factor de preconcentración o enriquecimiento (E), el cual se obtiene por la comparación de las concentraciones analíticas del metal de la disolución aceptora y donadora, ecuación 1.

$$E = \frac{C_{Fase\ aceptora}^M}{C_{Fase\ donadora}^M} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde:

$C_{Fase\ aceptora}^M$ = Concentración analítica del metal en la fase aceptora

$C_{Fase\ donadora}^M$ = Concentración analítica del metal en la fase donadora



4. Resultados y discusión

Las condiciones experimentales presentadas en este trabajo se aplicaron tomando como marco de referencia parámetros optimizados para Pb(II)⁴⁴ considerando que ambos sistemas alcanzan factores de preconcentración (E) óptimos a condiciones experimentales similares⁴⁵; las cuales se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1. Condiciones óptimas experimentales empleadas en la preconcentración de Zn(II)

Fase donadora	Membrana	Fase aceptora
[Zn(II)] = 1×10^{-5} M [MES] = 0.01 M, pH = 6.6 Volumen: 100 ml	[Kelex-100] = 0.03 M disuelto en 1-fenil-hexano Longitud de la fibra hueca = 15 cm	[HCOOH] = 0.01 M, pH = 2.2 Volumen = 6 μ l

La concentración de 1×10^{-5} M de Zn(II) se empleó debido a que a concentraciones menores de este valor se dificulta su medición por FAAS.

Tomando en consideración lo anterior, los siguientes experimentos se llevaron a cabo como una forma de evaluar la influencia de diferentes parámetros (presentes en el ambiente) que puedan modificar la respuesta del dispositivo de muestreo y obtener así una correlación entre estos parámetros y el factor de preconcentración, que nos permitirán realizar el análisis directo de muestras acuosas, sin recurrir a técnicas de preparación de las mismas.

4.1 Determinación del comportamiento cinético de preconcentración de Zn(II)

Un primer paso en el estudio del comportamiento del Zn(II) en soluciones acuosas fue la determinación de su cinética de preconcentración utilizando MLSFH. Se midieron las concentraciones de Zn(II) de la disolución aceptora a distintos tiempos (0.3, 0.6, 1, 2, 4, 6, y 25 hrs) y se compararon con las concentraciones de Zn(II) iniciales de la disolución donadora, con el propósito de obtener el factor de preconcentración o enriquecimiento (E)* (Ecuación 1).

*Las mediciones se hicieron por triplicado en todos los experimentos discutidos en este apartado

Como resultado se observa que E se incrementa con respecto al tiempo, alcanzando el equilibrio a aproximadamente a 4 hrs con un valor de $E \approx 916 (\pm 73)$, como se observa en la figura 4.1.

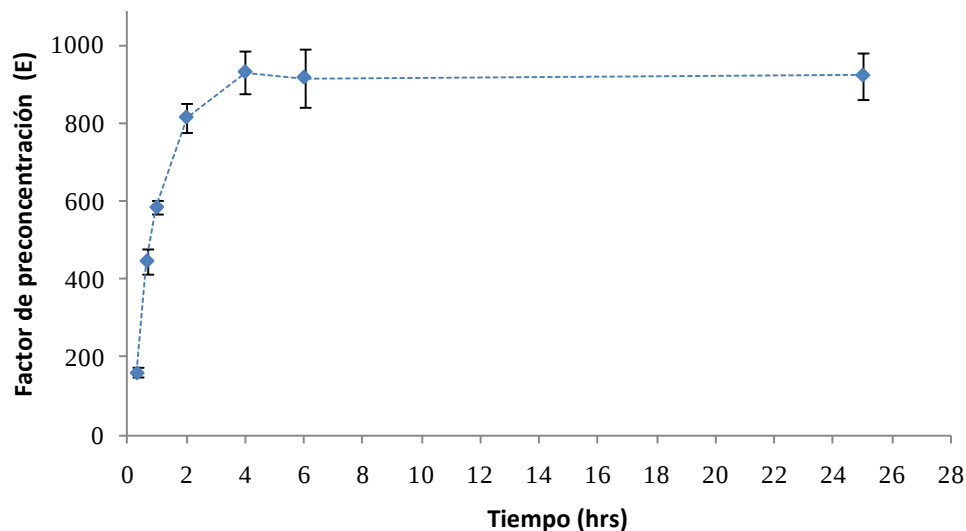


Figura 4.1 Cinética de preconcentración de Zn(II) utilizando MLSFH. 100 mL de fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[MES] = 0.01$ M, $pH = 6.6$; aproximadamente 6 μ L de fase aceptora $[HCOOH] = 0.01$ M, $pH = 2.2$; Membrana $[Kelex-100] = 0.03$ M en n-hexil-benceno, $t = 0.3$ a 25 hrs.

Del análisis de los datos obtenidos experimentalmente podemos mencionar que la cantidad de sustancia máxima en la disolución aceptora con un volumen aproximado de 6 μ L fue alrededor de $4.6 \times 10^{-8} (\pm 0.2 \times 10^{-8})$ mol de Zn(II) en el intervalo máximo de tiempo medido (25 hrs), esto corresponde a un 5.5% ($\pm 0.1\%$) de la cantidad de sustancia originalmente presente de la disolución donadora. Como se ha visto la cantidad de Zn(II) retenida en la disolución donadora es muy pequeña con relación a la que se encuentra presente en la disolución aceptora, a este régimen se le llama depleción o agotamiento despreciable, el cual es el tipo de sistema que estudiaremos en este trabajo. Este régimen se caracteriza así porque la perturbación introducida por el sistema de preconcentración hacia el medio externo (disolución donadora) es mínima (5.5%, en el caso mostrado) lo que garantiza la inalteración de las condiciones propias del medio en el que se realiza el muestreo. Esto permite la aplicación de este tipo de sistemas al análisis de especiación de la muestra bajo estudio^{5, 44}. Al analizar la cinética, observamos que el tiempo requerido para que E alcance el equilibrio es de aproximadamente 4 hrs a diferencia del Pb (II), cuya cinética alcanza el equilibrio a 2 hrs utilizando las mismas condiciones experimentales aquí presentadas⁴⁴.

Explicar la cinética de preconcentración a través del transporte de la membrana líquida soportada de fibra hueca (MLSFH) resulta demasiado complicado, debido a que se requiere del estudio de una gran variedad de parámetros presentes en el proceso de transferencia de masa; sin embargo, de una forma más general podemos proponer el siguiente proceso de transferencia de masa que ocurre en la MLSFH para el Zn^{2+} (*), figura 4.2.

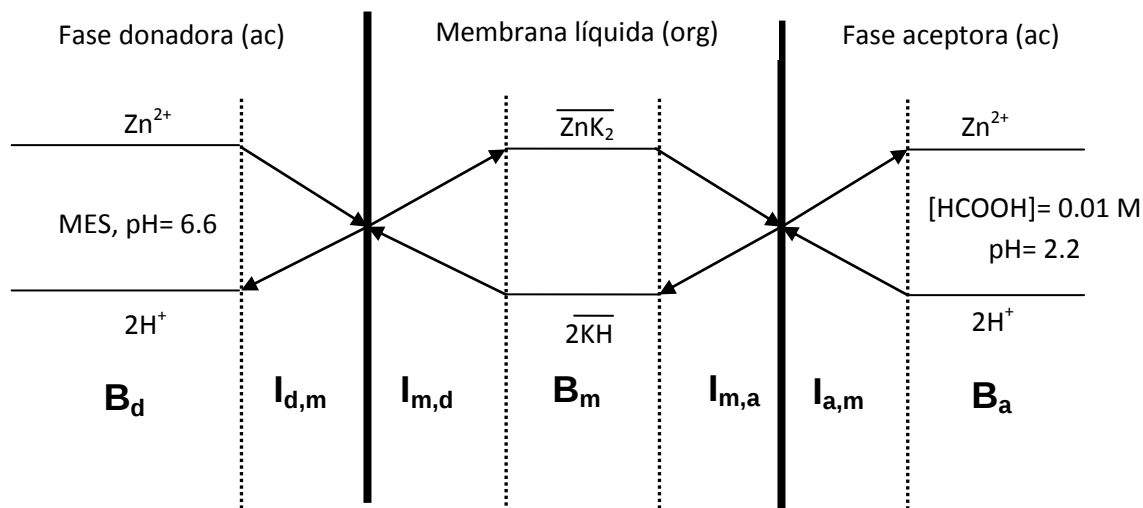
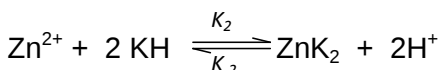


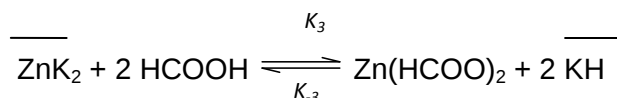
Figura 4.2 Mecanismo de transporte de Zn^{2+} en la MLSFH. KH= Kelex-100, Bd=Bulto de la disolución donadora, $I_{d,m}$ =Interfase donador/membrana, $I_{m,d}$ =Interfase membrana/donador, B_m =Bulto de membrana líquida, $I_{m,a}$ =Interfase membrana/aceptor, $I_{a,m}$ = Interfase aceptor/membrana y B_a = Bulto de la disolución aceptora. Donde el símbolo (—) representa que se encuentra en la fase orgánica.

Como se observa en el diagrama, el mecanismo de transporte propuesto corresponde a un contra-transporte protónico acoplado, donde la fuerza impulsora va a estar dada por el gradiente de concentración de H^+ .

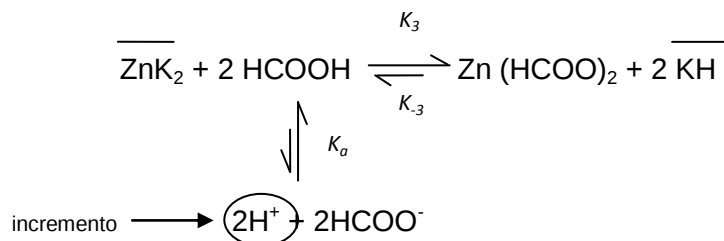
Bajo las condiciones utilizadas de $\text{pH}=6.6$ (Figura 4.8) de la disolución donadora en nuestro sistema (donde se encuentran presentes en mayor abundancia las especies Zn^{2+} , ZnOH^+); y basados en reacciones reportadas de Kelex-100 ($\text{pK}_{a1}= 11.2$, $\text{pK}_{a2}= 4.4$)⁴⁶ con otros metales pesados como Cu^{2+} y Ni^{2+} ^{47, 48}, se propone el siguiente esquema de posibles reacciones de Zn^{2+} con la forma neutra de Kelex-100 (KH) para formar el complejo metálico en la interfase donador/membrana ($I_{d,m}$):



Este complejo formado (ZnK_2) difunde a través de la membrana líquida hasta la interfase membrana/aceptor ($I_{m,a}$) donde interacciona con el ácido fórmico ($\text{pK}_a = 3.75$) presente en la disolución aceptora, para regenerar el extractante KH, y liberar el Zn^{2+} por formación del complejo $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ ($\beta_2 \approx 1.08$)⁴⁹ de acuerdo con la siguiente reacción general:



A pesar de que la β_2 de $\text{Zn}(\text{HCOO})_2$ es mucho menor que la β_2 de la oxina, existe un equilibrio colateral establecido por las condiciones de la disolución aceptora, el cual está bajo condiciones ácidas ($\text{pH}=2.2$) que permite un mayor desplazamiento hacia la formación de del complejo con el ácido fórmico.



39

4.2 Determinación de la cinética de preconcentración de Zn(II) a volumen de disolución donadora de 300 mL , a pH= 2.2 de disolución aceptora

Con el propósito de evaluar la posible aplicación del dispositivo de muestreo al análisis in situ de muestras acuosas de ríos o lagos, se estudió si existía algún cambio en la cinética de preconcentración de Zn(II) al aumentar el volumen de la disolución donadora a 300 mL (manteniendo la $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M) a pH=2.2 de disolución aceptora utilizando los mismos intervalos de tiempo que en el experimento para 100 mL de disolución donadora, obteniendo la gráfica de la figura 4.3.

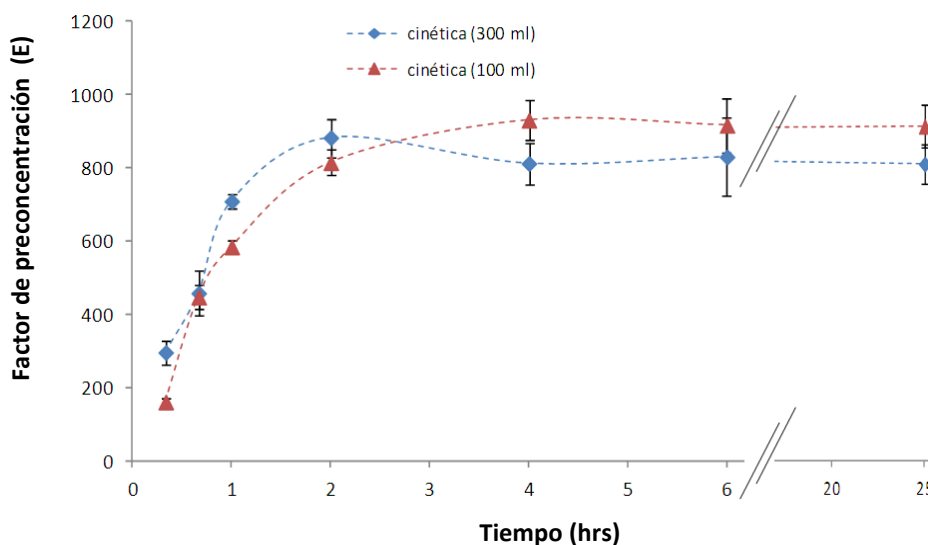


Figura 4.3 Comparación de las cinéticas de preconcentración de Zn(II) a volúmenes de disolución donadora de 300 ml y 100 ml. Fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[MES] = 0.01$ M, pH= 6.6; Fase aceptora $[HCOOH] = 0.01$ M, pH=2.2; Membrana $[Kex-100] = 0.03$ M en n-hexil-benceno, $t = 0.3$ a 25 hrs.

Al comparar esta gráfica con la figura 4.1, se observa una cinética de preconcentración muy similar, alcanzando el equilibrio entre las 2 y 4 horas, donde las diferencias observadas corresponden al error experimental.

Este resultado hace evidente que el volumen de la disolución donadora no es un factor importante en la cinética de preconcentración del catión metálico a concentraciones de 1×10^{-5} M de Zn(II) en la disolución donadora.

4.3 Influencia de la concentración de Zn(II) sobre E

Como se ha observado en los resultados anteriores, el factor de preconcentración (E) no se ve afectado debido a que la concentración inicial de Zn(II) en la disolución donadora prácticamente no se modifica durante la preconcentración del metal; sin embargo, para tener una idea de la tendencia de E con respecto a este parámetro, se varió la concentración de Zn(II) en un intervalo de 1×10^{-2} M a 1×10^{-6} M bajo las condiciones mostradas en el epígrafe de la figura 4.4.

Como se observa en la gráfica de la figura 4.4, el $\ln E$ aumenta conforme el $\ln [Zn(II)]$ disminuye, en otras palabras, el valor de E decrece conforme aumenta la concentración de Zn(II), alcanzando un máximo de $E \approx 3600$ para $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-6}$ M, y un mínimo de $E \approx 0.87$ para $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-2}$ M, el valor de $E = 795 (\pm 77)$ a $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M. Este resultado puede esperarse atendiendo a la relación de las concentraciones entre la disolución donadora y aceptora según la ecuación utilizada para el cálculo de E (Ecuación 1).

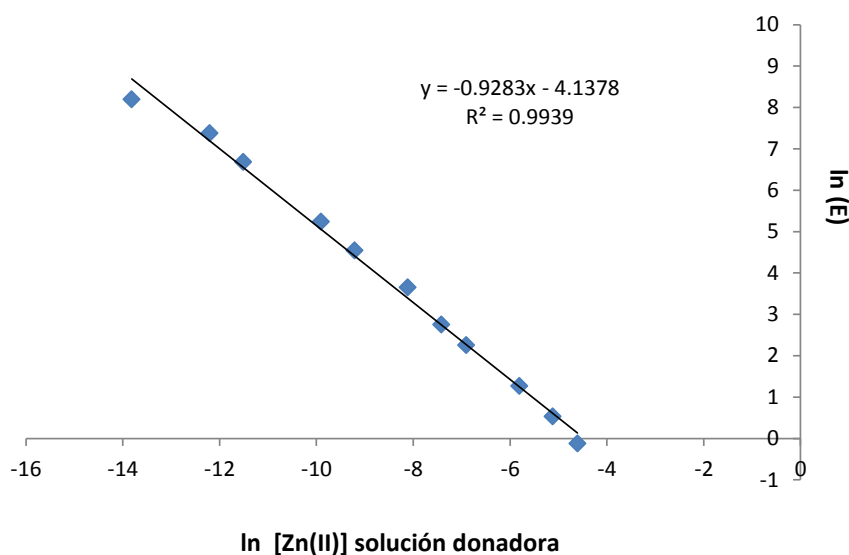


Figura 4.4 Influencia de la concentración de Zn(II) sobre E. 100 mL de fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-2}$ a 1×10^{-6} M, $[MES] = 0.01$ M, $pH = 6.6$; Fase aceptora $[HCOOH] = 0.01$ M, $pH = 2.2$; Membrana $[Kelex-100] = 0.03$ M en n-hexil-benceno, $t = 4$ hrs.

Al estudiar la cantidad (%) de Zn(II) que se transporta de la disolución donadora a la disolución aceptora, se obtiene la gráfica que se muestra en la figura 4.5 donde se observa claramente que conforme la concentración de Zn(II) presente en la disolución donadora disminuye, es más significativa la cantidad de Zn(II) que es transportado. Con $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-6}$

M inicial de disolución donadora, se transporta aproximadamente un 21.6% ($\pm 1.2\%$) de la cantidad total inicial, la cual disminuye gradualmente conforme aumenta la concentración de Zn(II) en la disolución donadora, haciéndose el sistema de depleción cada vez más despreciable.

Estos resultados muestran así que la perturbación introducida a la disolución donadora por el sistema de medición es dependiente de la concentración inicial de metal. Al tomar en cuenta que se considera en la literatura que para el régimen de agotamiento despreciable la cantidad transferida no debe exceder aproximadamente el 5% de la concentración inicial, queda patente que a medida que la concentración de Zn(II) decrece en el sistema, éste pasa de este tipo de régimen a otro, denominado de agotamiento total, el cual representa un límite máximo en el que la perturbación introducida por el sistema de medición altera por completo la composición química del sistema en la disolución donadora. En este límite extremo toda la cantidad de metal presente se transporta por completo al interior del módulo. Este tipo de régimen se ha observado en la preconcentración de plomo en un sistema similar en presencia de ciertos aniones inorgánicos⁴⁴. Sin embargo, en el caso bajo estudio, el agotamiento deja de ser despreciable a partir de concentraciones menores de $\approx 1 \times 10^{-5}$ M de Zn(II).

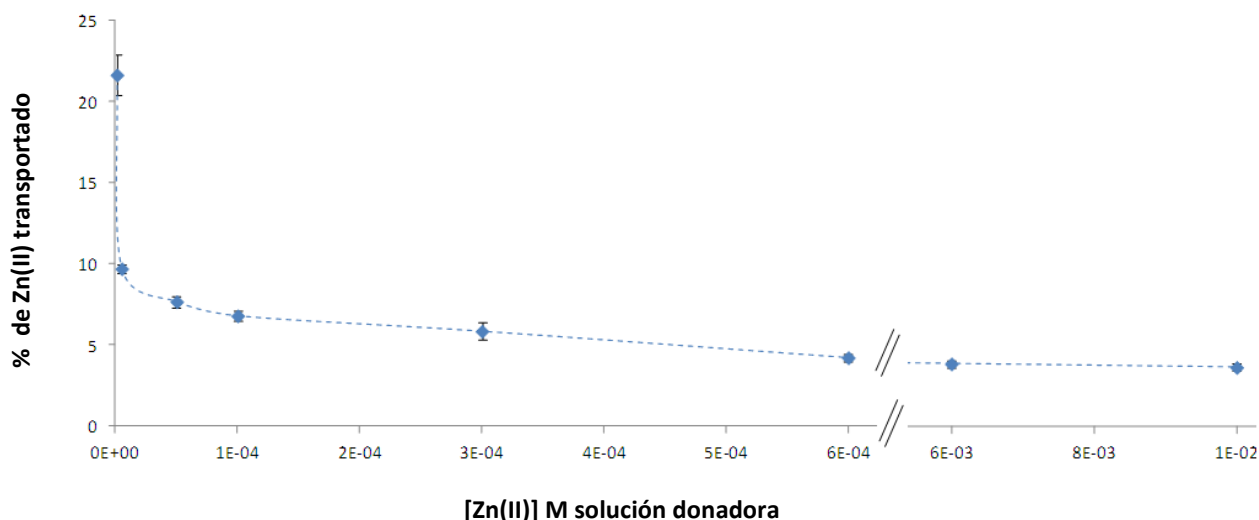


Figura 4.5 % del catión metálico transportado en función de la cantidad de Zn(II) presente en la disolución donadora. 100 mL de fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-2}$ a 1×10^{-6} M, $[MES]=0.01$ M, pH= 6.6; Fase aceptora $[HCOOH]=0.01$ M, pH=2.2; Membrana [Kelex-100]=0.03 M en n-hexil-benceno, t= 4 hrs.

De la misma manera en la gráfica de la figura 4.6 podemos ver el mismo efecto cuando se comparan gráficamente las concentraciones de Zn(II) en la disolución donadora y la de la disolución aceptora, observándose un incremento de la concentración de Zn(II) de la disolución aceptora en función de la concentración de Zn(II) de la disolución donadora, el cual tiende asintóticamente a $[Zn(II)] \approx 8 \times 10^{-3}$ M, este valor se refiere a la capacidad máxima de retención de Zn(II) de la disolución aceptora.

Los datos analizados se ajustan a una isoterma de separación de Langmuir, la cual, correlaciona de una forma directa los datos experimentales con los valores teóricos, obteniendo la siguiente ecuación de ajuste:

$$[Zn(II)]_{aceptora} = \frac{0.00822[Zn(II)]_{donadora}}{1.31 \times 10^{-6} + [Zn(II)]_{donadora}}$$

Con un coeficiente de correlación (r^2) de 0.993.

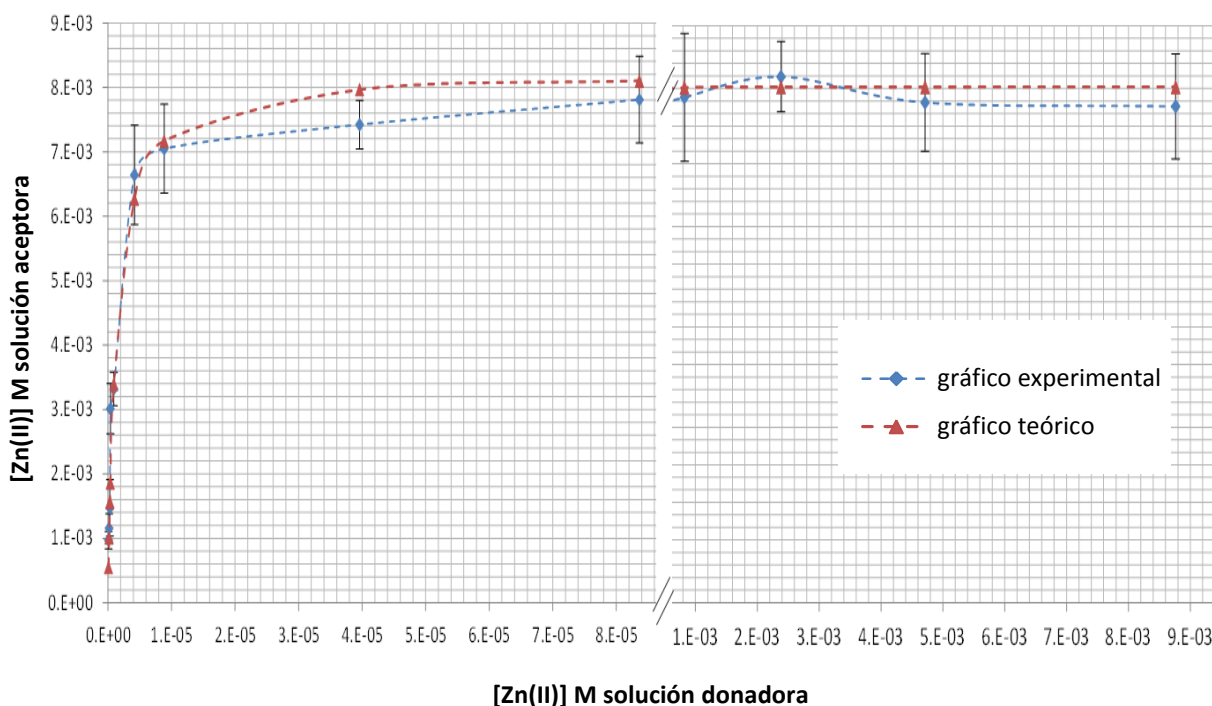


Figura 4.6 Relación entre la $[Zn(II)]$ de la disolución aceptora y la disolución donadora. 100 mL de fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-2}$ a 1×10^{-8} M, $[MES]=0.01$ M, $pH=6.6$; Fase aceptora $[HCOOH]=0.01$ M, $pH=2.2$; Membrana $[Kelex-100]=0.03$ M en n-hexil-benceno, $t=4$ hrs.

4.4 Influencia del pH de la disolución aceptora y donadora en el factor de preconcentración

Otra característica importante a estudiar en el sistema de preconcentración es el efecto del pH sobre E, debido a que el transporte de la especie metálica se ve ampliamente influenciado por el pH tanto a la disolución aceptora como a la disolución donadora.

Para el primer caso los valores de pH de la disolución aceptora que se estudiaron fueron los siguientes: 3.0, 2.4, 2.2, 2.0, 1.8 y 1.0, manteniendo constante el pH de la disolución donadora (pH= 6.6) bajo las condiciones experimentales mostradas en el epígrafe de la figura 4.7.

Como se puede observar en la gráfica de la figura 4.7, E va aumentando conforme disminuye el valor de pH de la disolución aceptora, hasta alcanzar un valor de $E = 4500$ a $\text{pH} \approx 1$.

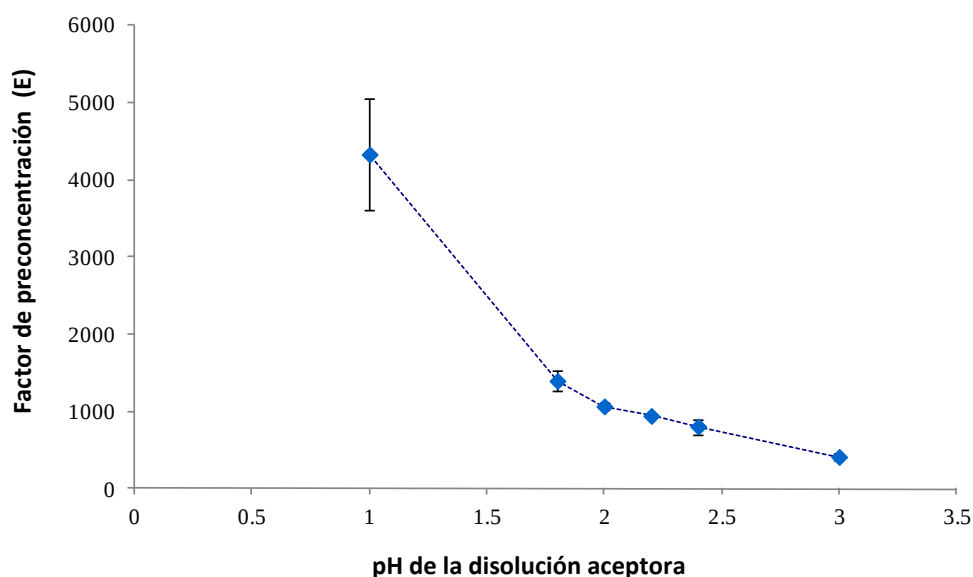


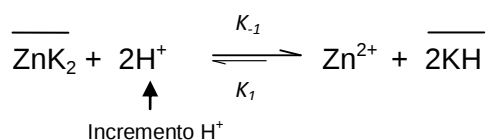
Figura 4.7 Influencia del pH de la disolución aceptora en E. 100 mL de fase donadora $[\text{Zn(II)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[\text{MES}] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 6.6$; Fase aceptora $[\text{HCOOH}] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 3.0$ a 1.0 ; Membrana $[\text{Kelex-100}] = 0.03 \text{ M}$ en n-hexil-benceno, $t = 4 \text{ hrs}$.

Al analizar los datos experimentales nos percatamos de que a $\text{pH} \approx 1$, se concentra en la solución aceptora el 27 % de la concentración inicial de Zn(II) presente en la disolución donadora, disminuyendo gradualmente conforme aumenta el pH, hasta alcanzar un valor de 0.8 % a $\text{pH} \approx 3.0$, dejando de ser un sistema de depleción despreciable a pH de disolución aceptora relativamente bajos.

Una posible explicación a estos resultados es debido al gradiente de concentración de H^+ , que es la fuerza impulsora en el contra-transporte protónico acoplado. Al incrementarse la concentración de H^+ en la disolución aceptora, existe un mayor gradiente de concentración entre la fase aceptora y la fase donadora provocando un aumento en el transporte del Zn(II) , en el mecanismo propuesto en la figura 4.2.

Este mismo efecto se puede explicar a través de la reacción en la interfase membrana-aceptor ($I_{m,a}$), debido a que al incrementar la concentración de H^+ en la disolución aceptora, por el principio de Le Châtelier, la reacción se desplaza hacia la liberación de Zn^{2+} en la fase aceptora, para el caso de la especie libre.

Reacción interfase membrana-aceptora ($I_{m,a}$)



En el segundo caso se estudiaron los siguientes valores de pH: 6.0, 6.5, 6.63, 6.97, 7.45, 8.0, 8.5 y 9.0 de la disolución donadora, manteniendo constante el pH de la solución aceptora, bajo las condiciones mostradas en el epígrafe de la figura 4.8, donde se observa que E se incrementa conforme aumenta el pH de la disolución donadora, hasta llegar a $\text{pH} \approx 7.5$, el cual al parecer alcanza el máximo factor de preconcentración con un valor aproximado de 1200; a valores de pH mayores de este valor, E comienza a decrecer por la formación de complejos poco solubles.

Aproximadamente con valores de pH= 6.0 y 6.5 de la disolución donadora, se concentran en la disolución aceptora 2.7 y 4.6 % de Zn(II) respectivamente de la concentración inicial.

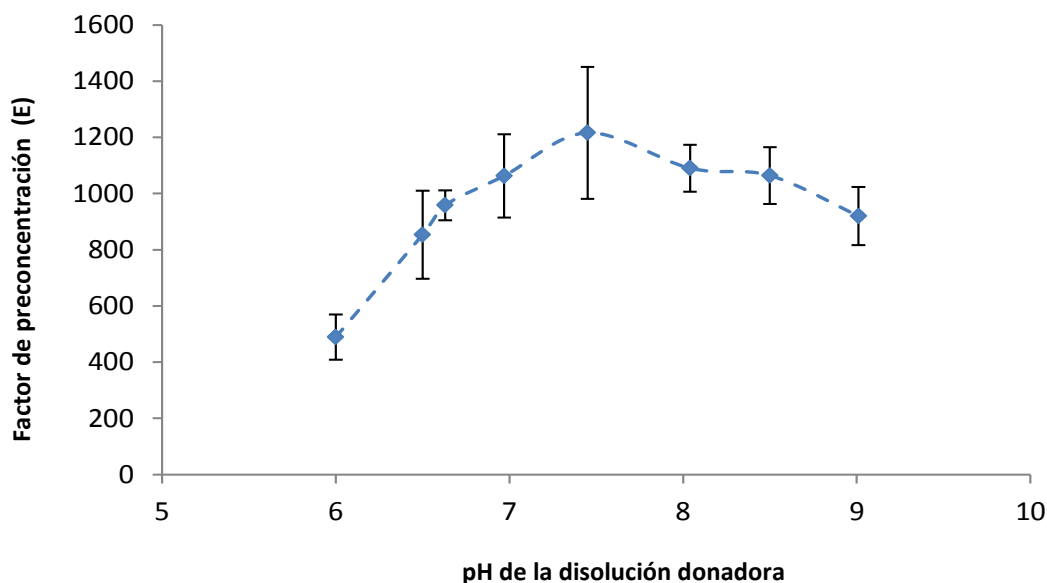
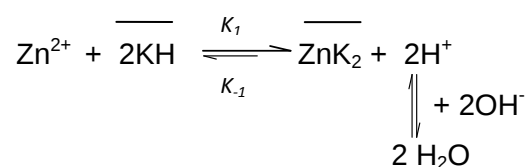


Figura 4.8 Influencia del pH en la concentración de Zn(II) en la fase donadora. 100 mL de fase donadora [Zn(II)] = 1×10^{-5} M, [MES]=0.01 M para pH= 6.0 a 7.0, [TRIS]=0.01 M para pH= 7.0 a 9.0; Fase aceptora [HCOOH]=0.01 M, pH=2.2; Membrana [Kelex-100]=0.03 M en n-hexil-benceno, t= 4 hrs.

Ahora, para el caso de valores de pH más altos de la disolución donadora, este incremento sobre E en el intervalo de pH= 6.0 a 7.5 se puede explicar debido a que al estar presentes iones OH^- en la disolución donadora reaccionan con los H^+ provenientes del agente extractante, desplazando la reacción hacia la derecha por el principio de Le Châtelier, favoreciendo la formación del complejo ZnK_2 , que difunde fácilmente a través de la membrana.

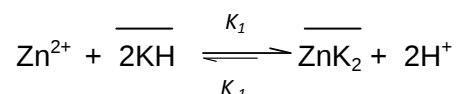
Reacción interfase membrana-donador ($I_{m,d}$)



En función de la extracción, este fenómeno se puede explicar considerando que el coeficiente de distribución (D) va a estar dado por la relación de $[Zn^{2+}]$ en la fase orgánica, el cual representaremos como $\overline{[Zn^{2+}]}$ y en la fase acuosa ($[Zn^{2+}]$) (Ecuación 2).

$$D = \frac{\overline{[Zn^{2+}]}}{[Zn^{2+}]} \quad \text{Ecuación 2}$$

Siendo la reacción de extracción:



La constante de extracción (K_E) va a estar dada por:

$$K_E = \frac{\overline{[ZnK_2]}[H^+]^2}{[Zn^{2+}][KH]^2} \quad \text{Ecuación 3}$$

Debido a la relación que existe entre la ecuación 2 y 3, esta última se puede simplificar a:

$$K_E = D \frac{[H^+]^2}{[KH]^2} \quad \text{Ecuación 4}$$

Por lo tanto:

$$D = K_E \frac{[KH]^2}{[H^+]^2} \quad \text{Ecuación 5}$$

Sin embargo, considerando que $C_{KH} \approx \overline{[KH]}$, donde C_{KH} = concentración analítica de Kelex-100, la ecuación resultante queda:

$$D = K_E \frac{C_{KH}^2}{[H^+]^2} \quad \text{Ecuación 6}$$

Esta última ecuación relaciona el coeficiente de distribución en función de la $[H^+]$ presente en la disolución donadora. Por lo tanto al incrementarse la concentración de $[H^+]$ en la fase donadora (pH disminuye) el coeficiente de distribución disminuye y por lo tanto la extracción también.

Este resultado junto con el anterior nos indica que el pH de la disolución aceptora influye de una manera más significativa en la respuesta (E) que el pH de la disolución donadora. Esto tiene una injerencia directa en el régimen de transporte pues un aspecto importante a señalar es que el grado de perturbación de la muestra es también dependiente del valor del pH de la disolución aceptora. Así a pesar de que a pH=1 E aumenta, la cantidad transportada también, y por ende, el agotamiento de analito en la muestra se incrementa. Si el objetivo final fuese trabajar en el régimen de agotamiento despreciable, se recomendaría trabajar mejor a pH de la disolución aceptora cercano a 2, pues aunque el valor de E es menor, la alteración de la muestra se minimiza.

Con ayuda del programa MEDUSA, se obtiene la gráfica de abundancia relativa para la disolución donadora mostrada en la figura 4.9, donde se observa que en el intervalo de pH para la disolución donadora existe una gran contribución a la cantidad total de Zn(II) que se estudió por parte de la especie ZnOH^+ , especialmente a $7.5 < \text{pH} < 9.0$, lo que indica una posible competencia entre ella y el Zn^{2+} libre por las moléculas de acarreador.

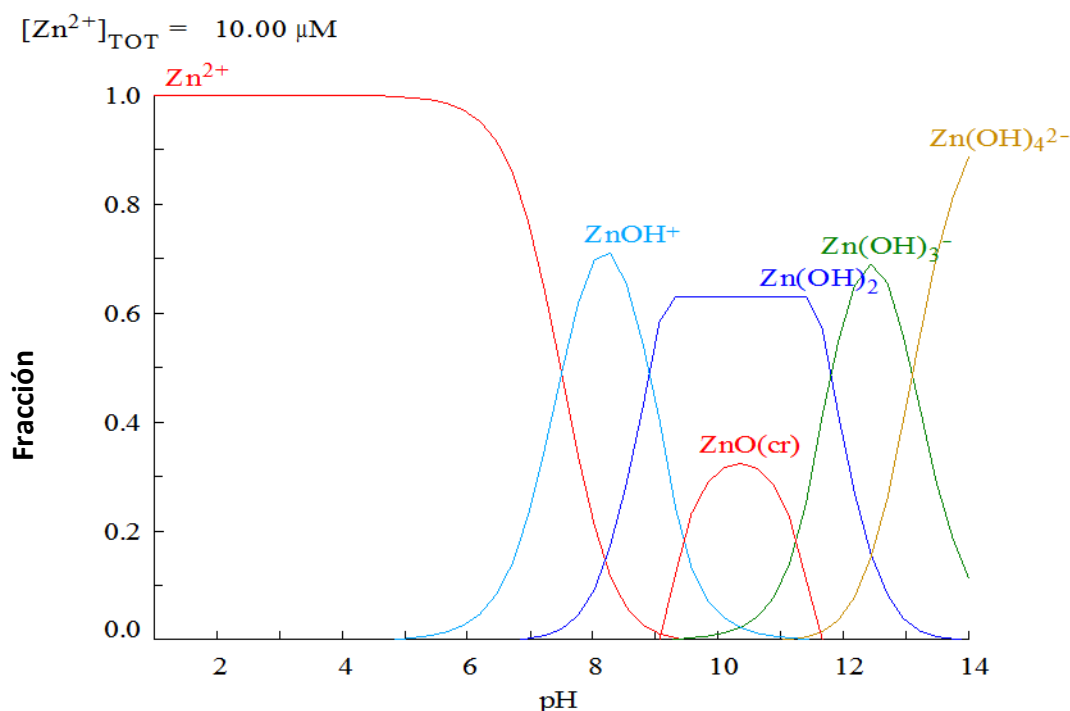
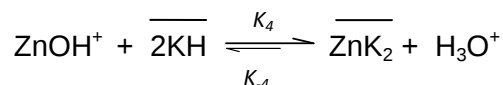


Figura 4.9 Abundancia relativa de especies de la disolución donadora para el sistema Zn(II)/OH^- en función del pH.

En términos cinéticos, esto podría reflejarse en cambios en la velocidad de extracción, debido a que la constante de velocidad de intercambio de agua (K_w) para Zn^{2+} es de $\approx 7 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ (considerada como la velocidad limitante en el proceso de extracción) ⁵⁰ y que la formación de complejos lábiles con el OH^- podría catalizar la reacción (fenómeno denominado catálisis por el ligante) ⁵¹, favoreciendo el intercambio de las moléculas del agente extractante.

Así podría proponerse también la siguiente reacción en la interfase membrana-aceptora (I_m , a):



Finalmente se mencionará que la ligera disminución en el valor de la concentración de Zn(II) en la disolución aceptora observada a valores de pH arriba de 8.5 se explica por la formación del complejo neutro $Zn(OH)_2$ poco soluble.

4.5 Cinética de preconcentración de Zn(II) a pH=1.0 de la disolución aceptora

Con el propósito de observar el comportamiento cinético de preconcentración de Zn(II) a pH=1 de la disolución aceptora bajo las mismas condiciones experimentales, se investigó E, considerando los siguientes tiempos de estudio: 0.5, 2, 4, 6, 10, 15, 20, 24 y 38 hrs.

Para evitar que el efecto de la disminución de la concentración de Zn(II) de la disolución donadora sea significativo en la pertracción del metal con respecto al tiempo, se utilizó en el experimento un volumen de 300 mL de la disolución donadora para asegurar que la depleción sea efectivamente despreciable, de esta forma solo se concentró el 10.4 % ($\pm 0.28\%$) del total de Zn(II) de la disolución donadora inicial y no el 27% de Zn(II) que se concentraría a un volumen de 100 mL.

Como se observa en la gráfica de la figura 4.10, se obtiene E máximo con un valor de 4755 (± 447) bajo las condiciones mostradas en el epígrafe; sin embargo, el tiempo necesario para que E permanezca constante es de 24 hrs, a diferencia de la cinética de preconcentración a pH=2.2, donde el tiempo necesario para que E permanezca constante es de 4 hrs. En otras palabras, el tiempo para que la extracción alcance el equilibrio es de 24 hrs a pH=1.0 y de 4 hrs a pH=2.2 de disolución aceptora.

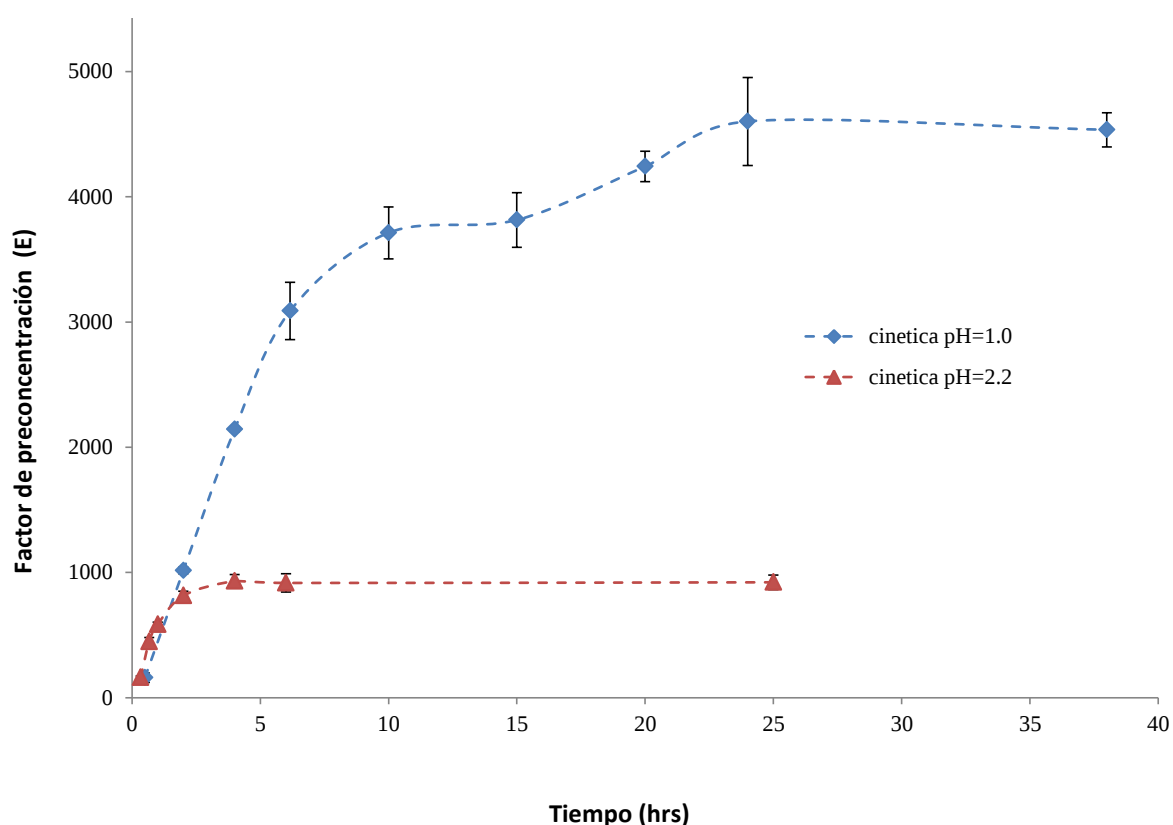


Figura 4.10 Comparación de las cinéticas de preconcentración a pH=1 y pH=2.2 de la disolución aceptora. 300 mL fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[MES]=0.01$ M, pH= 6.6; Fase aceptora $[HCOOH]=0.01$ M, pH=1.0 y 2.2; Membrana $[Kelex-100]=0.03$ M en n-hexil-benceno.

Una vez más el resultado muestra la conveniencia de no trabajar a valores de pH muy bajos de la disolución donadora, esta vez con el fin de evitar tiempos de muestreo demasiado largos.

4.6 Influencia del volumen de la disolución alimentadora en el Factor de preconcentración (E) a pH=1.0 de la disolución aceptora.

Como se ha mencionado antes, son diversos los factores que influyen en la cinética de preconcentración de Zn(II) en soluciones acuosas; uno de estos factores que se evaluó, fue la influencia del volumen de la disolución donadora sobre E, para el cual se estudiaron 4 volúmenes distintos: 100, 300, 500 y 1000 mL bajo las siguientes condiciones experimentales: disolución aceptora ($[\text{HCOOH}] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 1.0$), disolución donadora ($[\text{MES}] = 0.01 \text{ M}$, $\text{pH} = 6.6$, $[\text{Zn(II)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$) y acarreador ($[\text{Kelex 100}] = 0.03 \text{ M}$, longitud de la fibra hueca = 15 cm); como se puede ver, la diferencia con otros experimentos radica en que utilizamos un $\text{pH} = 1.0$ de la disolución aceptora y no $\text{pH} = 2.2$, esto debido a que como se observó en el apartado 4.4, el máximo factor de preconcentración se obtiene a este valor de pH , lo cual indica que se preconcentra más del metal en la disolución aceptora, este hecho permite creer que a volúmenes pequeños de la disolución donadora el sistema de depleción se convertiría en total y a mayor volumen en despreciable. Lo cual no ocurre a $\text{pH} = 2.2$ donde el sistema se somete a un régimen de depleción despreciable al volumen más pequeño empleado que fue de 100 mL, transportando solamente el 5.5 % del metal como ya se había mencionado antes

Para poder evaluar si de alguna manera E se ve afectado por la homogeneización de la disolución donadora, y entonces por la cantidad de iones Zn(II) en la interfase aceptor/membrana, se emplearon volúmenes más grandes con la misma concentración de Zn(II); al hacer esto, la cantidad de Zn(II) que se concentre en la disolución aceptora sería insignificante comparada con la cantidad de Zn(II) presente en la disolución donadora en volúmenes más grandes, permitiendo que la variación de la concentración de Zn(II) en la disolución donadora sea cada vez más pequeña. Este experimento simularía las condiciones naturales de medios acuosos como lagos o ríos.

Como resultado se obtuvo que E no depende del volumen de la disolución donadora, debido a que E fue prácticamente el mismo en todos los volúmenes estudiados, esto nos hace pensar que la concentración de Zn(II) en la interfase donador/aceptor se mantiene constante independientemente del volumen de la disolución donadora a $[\text{Zn(II)}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (Figura 4.11).

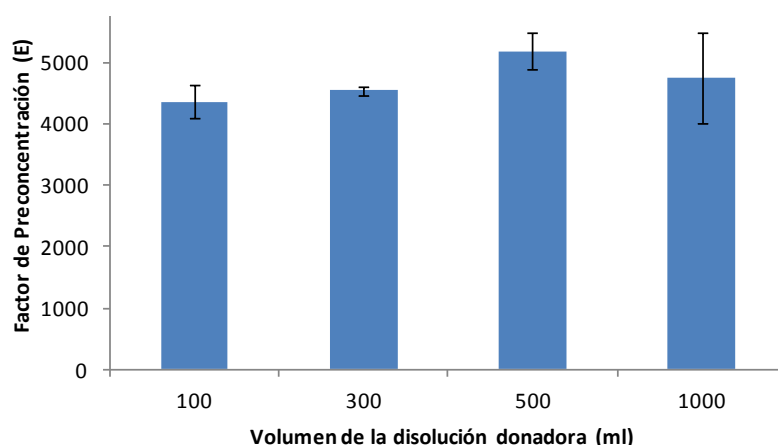


Figura 4.11 Influencia del volumen de la disolución donadora sobre E. Fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[MES] = 0.01$ M, $pH = 6.6$; Fase aceptora $[HCOOH] = 0.01$ M, $pH = 1.0$; Membrana $[Kelex-100] = 0.03$ M en n-hexil-benceno, $t = 24$ hrs.

Los resultados apuntan así a posibles limitaciones cinéticas del proceso de transporte más que a cuestiones del tipo operacionales relacionadas con la homogeneización de la disolución donadora que modifiquen el equilibrio de concentraciones en la interfase.

4.7 Influencia de la presencia de aniones inorgánicos

Se realizó el estudio del comportamiento del $Zn(II)$ en presencia individual de los siguientes aniones: NO_2^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} , en la fase donadora, bajo las condiciones experimentales en estudio. Para ello se añadieron 50 mg/L (se consideró este valor con base a las concentraciones máximas permitidas presentadas en la Norma oficial Mexicana, Organización Mundial de salud y la Unión Europea)⁵²⁻⁵⁴ de cada una de las sales de forma individual (descritas en el apartado 3.1) a la fase donadora y se observó su comportamiento con respecto a E. Se obtuvo que el valor de E no está influenciado por el tipo de ion que se encuentre presente, manteniendo un valor constante.

El mismo resultado reporta Bautista-Flores, et al., para $Ni(II)$ ⁵⁵ bajo similares condiciones experimentales. En el caso del $Zn(II)$ a $pH \approx 6.6$ de la disolución donadora se encuentran presentes en mayor abundancia dos especies principales $Zn(H_2O)_6^{2+}$ y $ZnOH^+$ (Figura 4.9), la estabilidad de este último complejo es mucho mayor que los complejos de los aniones estudiados (OH^- , $\log \beta_1 = 6.5$, $\log \beta_2 = 11.6$, $\log \beta_3 = 13.6$, $\log \beta_4 = 14.8$; NO_3^- , $\log \beta_1 = 0.4$, $\log \beta_2 = -0.3$; Cl^- , $\log \beta_1 = 0.43$, $\log \beta_2 = 0.61$, $\log \beta_3 = 0.5$; SO_4^{2-} , $\log \beta_1 = 2.38$, $\log \beta_2 = 1.9$, $\log \beta_3 = 1.7$)^{49,56} razón por la cual no se observó alguna variación significativa sobre E; sin embargo,

en ese mismo trabajo se determinó que para Pb (II) el factor de preconcentración se incrementa considerablemente en presencia de estos aniones, alcanzando valores de hasta 17 000; el cual se atribuyó a un efecto catalítico del ligante⁴⁴.

4.8 Influencia de iones metálicos en el factor de preconcentración de Zn(II)

Se evaluó la influencia de 6 metales: Co(II), Cu(II), Ni(II), Cr(IV), Pb(II) y Cd(II) en el factor de preconcentración; para ello se realizó un diseño factorial fraccionario (2^{6-2}), tomando como factores los 6 metales y 2 niveles de concentraciones (alto(+)= 1×10^{-4} M, bajo (-)= 1×10^{-6} M) obteniéndose el diseño que se muestra en la Tabla 4.2, el cual consta de 16 experimentos (A-P).

Para este experimento se mantuvo constante la $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M en la disolución donadora, al cual, se le adicionó las cantidades de los metales dependiendo del diseño experimental.

Las condiciones experimentales utilizadas fueron las que se han descrito a lo largo de este trabajo (subtema 4.1).

Tabla 4.2 Diseño factorial fraccionario (2^{6-2}) para observar la influencia de iones metálicos en E, donde (+)= 1×10^{-4} M y (-)= 1×10^{-6} M. Fase donadora $[Zn(II)] = 1 \times 10^{-5}$ M, $[MES] = 0.01$ M, pH= 6.6; Fase aceptora $[HCOOH] = 0.01$ M, pH=2.2; Membrana [Kelex-100]=0.03 M en n-hexil-benceno.

EXPERIMENTO	Co(II)	Cu(II)	Ni(II)	Cr(II)	Pb(II)	Cd(II)
A	-	-	+	+	+	-
B	+	+	+	-	+	-
C	+	+	-	-	-	+
D	-	+	-	-	+	+
E	-	-	+	-	+	+
F	+	+	-	+	-	-
G	+	-	-	+	+	+
H	+	-	+	+	-	-
I	+	-	+	-	-	+
J	+	+	+	+	+	+
K	-	-	-	-	-	-
L	+	-	-	-	+	-
M	-	+	+	+	-	+
N	-	-	-	-	-	+
O	-	+	-	-	+	-
P	-	+	+	+	-	-

Al analizar el diagrama de Pareto (Figura 4.12) del diseño experimental y el ANOVA (Cu(II) valor-p= 0.0117, $\alpha=0.05$, statgraphics), se determina que el único factor (ion metálico) que afecta significativamente a la respuesta (factor de preconcentración), resulta ser el Cu(II); este resultado permite determinar que la presencia de este metal influye de manera negativa a la respuesta, es decir, la presencia de Cu(II) decrementa el valor de E.

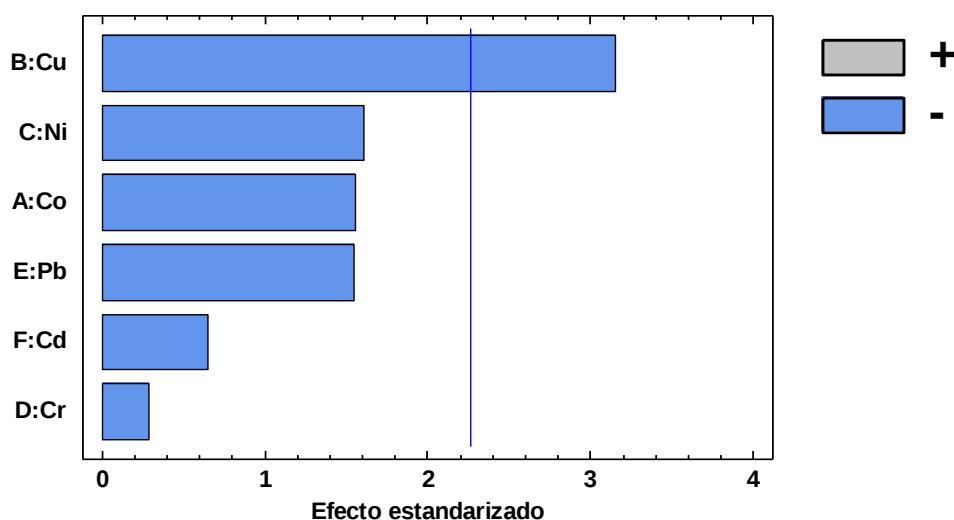


Figura 4.12 Diagrama de Pareto estandarizada para factor de preconcentración

Otra característica importante de mencionar es que no se observó ninguna interacción que fuera significativa en la respuesta, lo que indica que los cationes se preconcentran independientemente unos de los otros.

Una posible explicación a estos resultados podría adjudicarse al comportamiento de extracción de Kelex 100 hacia los diferentes metales, pues el orden de fuerza relativa reportado para la 8-hidroxiquinolina, compuesto análogo a Kelex 100 es: Cu(II)>Ni(II) >Co(II)> Zn(II) >Cd(II) >Pb(II) ⁵⁷ para los iones metálicos en estudio. Así como sus constantes de formación globales de la 8-hidroxiquinolina para cada uno de los cationes metálicos: Zn²⁺ ($\beta_1=8.56$, $\beta_2=15.8$), Cu²⁺ ($\beta_1= 12.56$), Ni²⁺ ($\beta_1= 9.27$), Pb²⁺ ($\beta_1=9.02$), Co²⁺ ($\beta_1=8.65$), Cd²⁺ ($\beta_1=7.78$)⁴⁹.

4.9 Diseño Box-Behken (superficie de respuesta) para el estudio de las condiciones óptimas en la obtención de un factor de preconcentración máximo de zinc en presencia de cobre.

Se realizó el diseño Box-Behken considerando 3 variables ($\text{pH}_{\text{donador}}$, $\text{pH}_{\text{receptor}}$, $[\text{Cu(II)}]$), cada uno con 3 niveles de estudio (alto, central y bajo) distribuidos como se muestra en la tabla 4.3 con el propósito de optimizar las condiciones de preconcentración de Zn(II) en presencia de Cu(II) en medios acuosos por medio del uso de MLSFH.

Tabla 4.3 Niveles y factores del diseño superficial de Box-Behken

Factor	Nivel alto (+)	Central (0)	Nivel bajo (-)
pH (donador)	7.5	6.5	5.5
pH (aceptor)	2.2	1.6	1.0
[Cu (II)]	1×10^{-4} M	1×10^{-5} M	1×10^{-6} M

El diseño se realizó en el programa statgraphics centurión XVI, obteniendo el diseño experimental mostrado en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Diseño de superficie de respuesta tipo Box-Behken para la obtención de las condiciones óptimas de preconcentración

No. de Experimento	pH (donador)	pH (aceptor)	[Cu(II)]
1	-1	1	0
2	0	0	0
3	0	0	0
4	-1	-1	0
5	0	1	1
6	0	1	-1
7	-1	0	-1
8	0	-1	1
9	0	0	0
10	1	0	-1
11	0	-1	-1
12	1	1	0
13	-1	0	1
14	1	0	1
15	1	-1	0

El diseño consta de un total de 15 experimentos, donde la concentración de Zn(II) se mantuvo constante en todos los experimentos con un valor de 1×10^{-5} M.

En el análisis del diseño se obtuvo el ANOVA de la tabla 4.5.

Tabla 4.5 ANOVA del diseño superficial Box-Behken

Fuente	Suma de Cuadrados	G.L (Grados de libertad)	Cuadrado Medio	Razón-F	Valor-P
A:pH(donador)	3.94E6	1	3.94E6	12.14	0.0176
B:pH(acceptor)	3.93E6	1	3.93E6	12.11	0.0177
C:[Cu]	4.99E6	1	4.99E6	15.36	0.0112
AA	8950.06	1	8950.06	0.03	0.8746
AB	1.10E6	1	1.10E6	3.38	0.1254
AC	791541	1	791541	2.44	0.1792
BB	1.85E6	1	1.85E6	5.71	0.0624
BC	3.09E6	1	3.09E6	9.5	0.0274
CC	238001	1	238001	0.73	0.431
Error total	1.62E6	5	324682		
Total (corr.)	2.15E7	14			

Como se puede observar en el ANOVA y corroborar en el diagrama de Pareto (Figura 4.13), se observa que los tres factores principales resultaron significativos ($\text{pH}_{\text{acceptor}}$, $\text{pH}_{\text{donador}}$ y $[\text{Cu(II)}]$) y solo una interacción presentó significancia ($\text{pH}_{\text{acceptor}} - [\text{Cu(II)}]$). En el caso de la $[\text{Cu(II)}]$ y $\text{pH}_{\text{acceptor}}$ se observa que la respuesta (factor de preconcentración) se ve afectada de una manera negativa al incrementarse el valor de las variables, mientras que para el $\text{pH}_{\text{donador}}$ y la interacción ($\text{pH}_{\text{acceptor}} - [\text{Cu(II)}]$) se observa que la respuesta se ve afectada de una manera positiva, en este caso aumentando el factor de preconcentración con el incremento en las variables.

Estos resultados quieren decir que para obtener la mejor preconcentración posible, es necesario que existan en la muestra de disolución acuosa bajas concentraciones de cobre (1×10^{-6} M), así como bajo pH de la disolución aceptora ($\text{pH}=1.0$) y por el contrario el pH de la disolución donadora debe ser alto ($\text{pH}=7.5$) de acuerdo a los niveles establecidos del diseño

experimental, considerando que existe una interacción que afecta de manera positiva al factor de preconcentración.

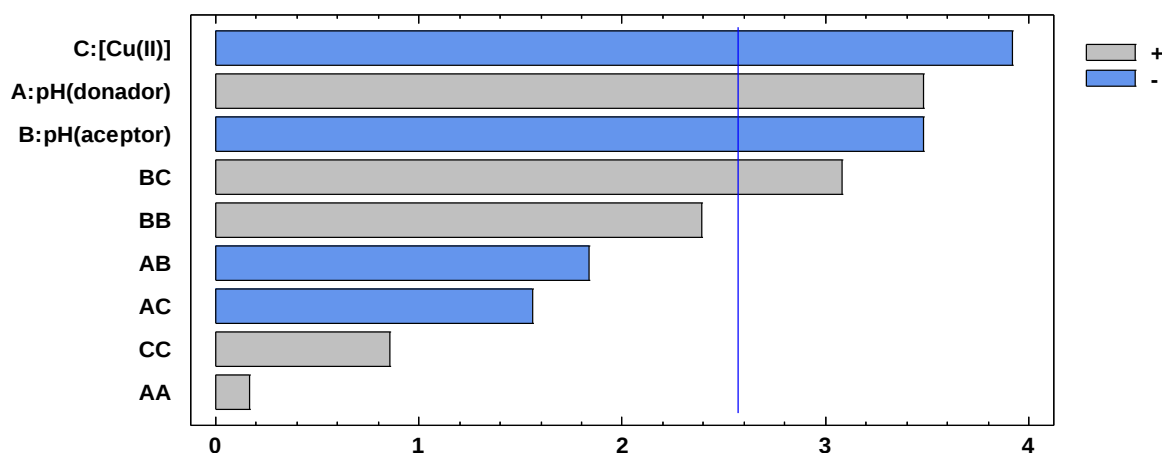


Figura 4.13 Diagrama de Pareto del Diseño de superficie de respuesta de Box-Behken estandarizada para el factor de preconcentración

Al hacer el análisis de distribución normal (Figura 4.14) de los efectos se observa claramente cómo los factores: $[\text{Cu(II)}]$, $\text{pH}_{\text{donador}}$, $\text{pH}_{\text{aceptor}}$ y la interacción $\text{pH}_{\text{aceptor}}\text{-}[\text{Cu(II)}]$, se desvían de la normalidad, lo que nos comprueba que estos factores y la interacción están afectando la respuesta.

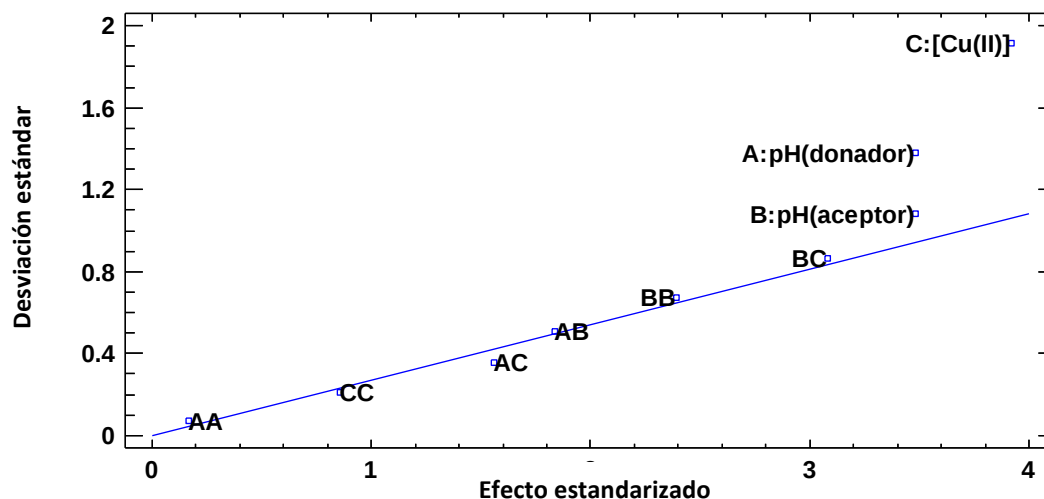


Figura 4.14 Distribución normal del diseño de superficie de respuesta (Box-Behken) estandarizada para el factor de preconcentración

La ecuación codificada general (no reducida) correspondiente para este diseño resultó:

$$\begin{aligned} \text{Factor de Preconcentración} = & 171.379 + 701.942 (\text{pH}_{\text{donador}}) - 701.092 (\text{pH}_{\text{aceptor}}) - 789.44 ([\text{Cu(II)}]) + 49.2339 \\ & (\text{pH}_{\text{donador}})^2 - 523.827 (\text{pH}_{\text{donador}}) (\text{pH}_{\text{aceptor}}) - 444.843 (\text{pH}_{\text{donador}}) ([\text{Cu(II)}]) + 708.771 (\text{pH}_{\text{aceptor}})^2 + 878.357 (\text{pH}_{\text{aceptor}}) \\ & ([\text{Cu(II)}]) + 253.887 ([\text{Cu(II)}])^2 \end{aligned}$$

Al eliminar las interacciones no significativas obtenemos la ecuación codificada reducida, la cual es la siguiente:

$$\text{Factor de Preconcentración} = 711.054 + 701.942 (\text{pH}_{\text{donador}}) - 701.092 (\text{pH}_{\text{aceptor}}) - 789.44 ([\text{Cu(II)}]) + 878.357 (\text{pH}_{\text{aceptor}}) ([\text{Cu(II)}])$$

Al examinar la gráfica de los efectos principales (Figura 4.15) para el factor de preconcentración se puede observar en el caso del pH donador, que este factor aumenta del nivel bajo al nivel alto, lo que nos indica que obtendremos mayor factor de preconcentración si utilizamos un pH más básico de la disolución donadora, por el contrario, en el caso del pH de la disolución aceptora y $[\text{Cu(II)}]$ el efecto que presenta es negativo, ya que al ir aumentando sus valores ocurre un decremento del factor de preconcentración, indicando de esta manera que será máximo a pH bajo de la disolución aceptora y $[\text{Cu(II)}]$ bajo.

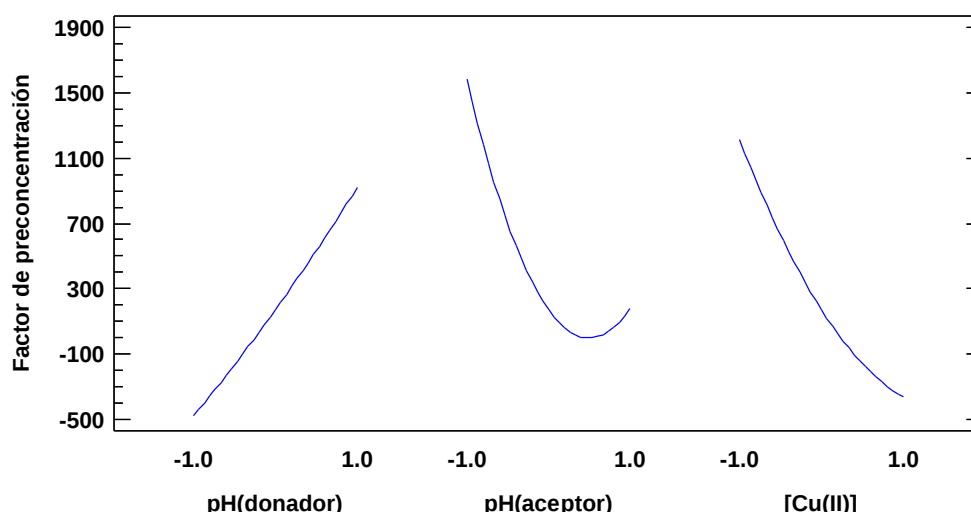


Figura 4.15 Efectos principales estandarizados para el factor de preconcentración

Complementando los resultados anteriores, en la figura 4.16 se observan las gráficas de superficie respuesta para cada uno de los factores estudiados, donde se observa la tendencia de la respuesta en función de dos factores, manteniendo el otro constante. En la figura 4.18 a), se observa el aumento de la respuesta en la interacción ($\text{pH}_{\text{aceptor}} - [\text{Cu(II)}]$).

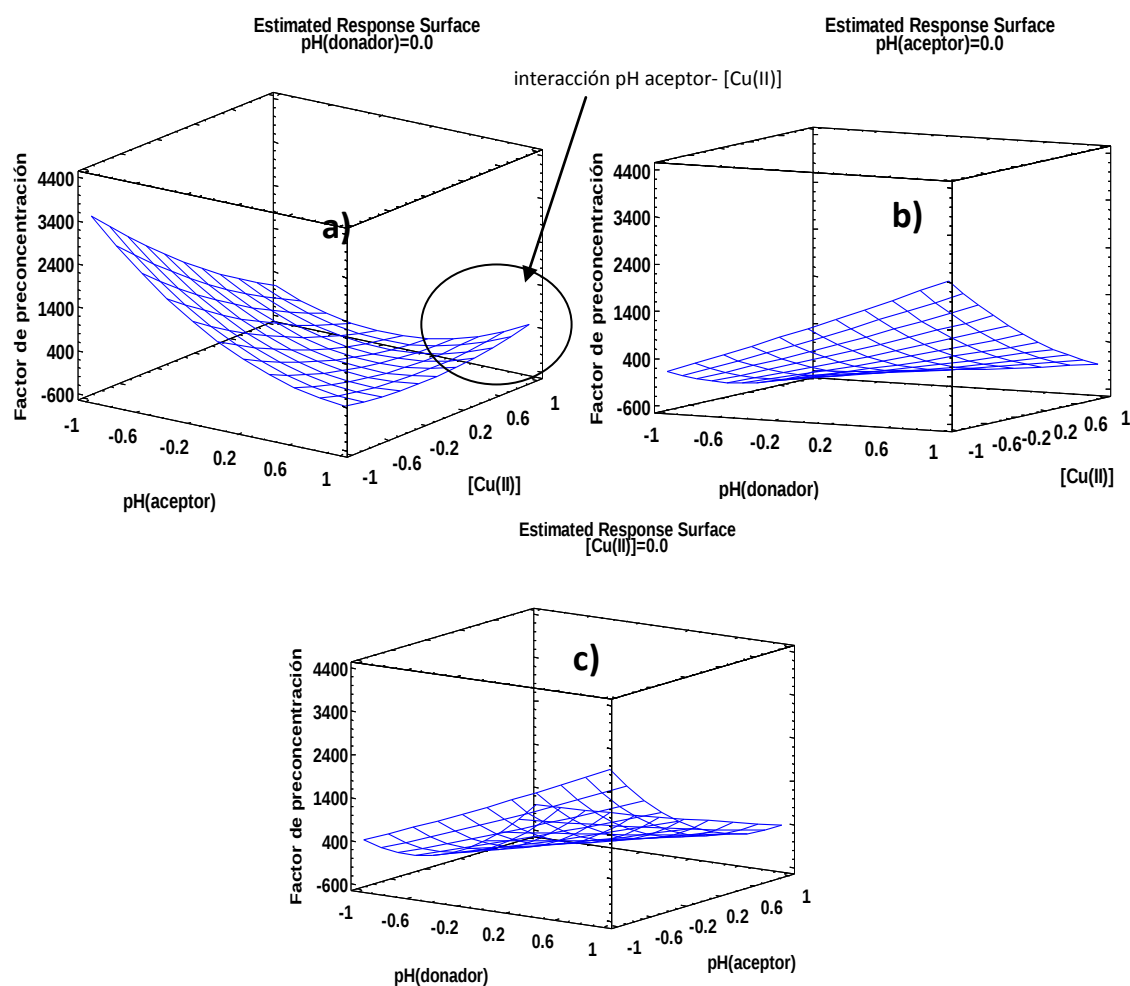


Figura 4.16 Gráficas de respuesta-superficie del diseño experimental Box-Behken

De los resultados anteriores se deduce que si se desea mantener bajo el grado de perturbación de la muestra en la determinación de zinc en presencia de cobre, la mejor forma de hacerlo es manipulando el pH de la disolución donadora. Sin embargo, si esto no es posible, es factible reducir el efecto del cobre disminuyendo el pH de la disolución aceptora. Por supuesto esta práctica modificará de forma importante el régimen de agotamiento despreciable del sistema.

4.10 Influencia de ácido húmico.

Con el propósito de evaluar la influencia que producen ciertas sustancias orgánicas presentes en soluciones acuosas ambientales en el factor de enriquecimiento del Zn(II), se utilizó ácido húmico a diferentes concentraciones (1, 2, 3, 4, 6, 8, 10 y 12 mg/L). Se observó que E no se ve afectado por la presencia de este ácido orgánico en este intervalo de concentraciones mostrado en la figura 4.17, lo que nos hace pensar que los ácidos húmicos y probablemente otras sustancias orgánicas no interactúan significativamente con el metal, evitando la formación de complejos estables.

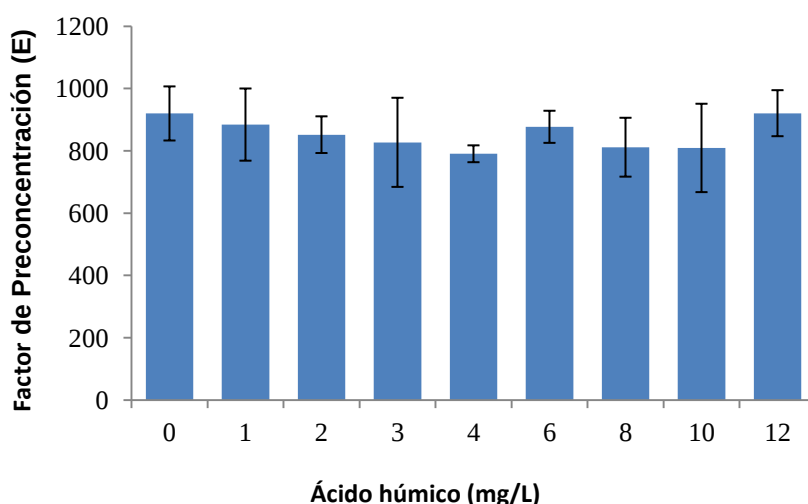


Figura 4.17 Influencia de la presencia de ácidos húmicos en E

Resultados similares reportan Bautista-Flores, et al., para Ni(II)⁵⁵, pues no se observaron algunas variaciones de E al incrementarse la concentración de AH (Ácidos húmicos) hasta un valor de 16 mg/L, el cual, es el límite más alto encontrado en fuentes de agua para uso humano. Al contrario de esto, la misma autora reporta una reducción en el factor de preconcentración con el incremento de la concentración de ácido húmico para Pb(II)⁴⁴.

Debido a que los ácidos húmicos son una mezcla de ácidos débiles y macromoléculas orgánicas⁵⁸ es difícil definir una constante de complejación entre ellos y los cationes metálicos; sin embargo algunos autores han reportado el orden de enlace de ciertos metales pesados en material de composta, surgiendo que los ácidos húmicos fueron los principales sitios de unión del metal, siendo este orden: Pb>Cr>Cu>Ni≥Cd≥Zn⁵⁹. De la misma manera Shon, M.L., et al.⁶⁰, calculó constantes de formación de complejos de ácidos húmicos con

Zn(II), Cu(II) y Cd(II) de muestras de sedimentos, obteniendo los siguientes valores: 6.5, 5.2 y 5.5 aproximadamente para los complejos metálicos de Cu(II), Cd(II) y Zn(II), respectivamente.

Otra característica de los complejos de los cationes metálicos con los ácidos húmicos es su dependencia con la concentración del catión metálico, Klu áková, M. et al.⁶¹, demuestra esta dependencia al ir aumentando la concentración de Ni(II) de 10 mM a 200 mM observando un decremento de la concentración del complejo ácido húmico-Ni(II) al disminuir la concentración de Ni(II). Esta misma autora, explica que esto ocurre debido a que la cantidad de sitios de enlaces ocupados incrementa con la concentración inicial de iones M^{2+} y gradualmente se aproxima a la cantidad de sitios de enlace del sistema.

Mantoura, R.F.C, et al.⁶², reporta el orden de Irving-Williams de estabilidad de los quelatos formados como sigue: $Mg < Ca < Cd \approx Mg < Co < Zn \approx Ni < Cu < Hg$ a pH=8.0 en diferentes muestras acuosas (ríos, lagos, agua de mar, sedimentos, etc.) con valores de constante de estabilidad ($\log K_e$) entre 3.0 a 5.0 aproximadamente de Mg a Cu y de 20.0 para Hg.

Con toda esta información se puede decir que debido a la concentración de 1×10^{-5} M de Zn(II), a su orden de enlace bajo con el ácido húmico en comparación con otros metales, y al orden de estabilidad de los quelatos formados con Zn(II), no se forma un complejo estable del Zn(II) con los ácidos húmicos bajo estas condiciones, por esta razón no se ve afectada E con respecto a la presencia de los ácidos húmicos en medios acuosos.

4.11 Influencia de la temperatura sobre E.

Bajo las condiciones experimentales señaladas en la tabla 4.1, se estudió el efecto de la temperatura sobre E, en un intervalo de 15-55°C. Como resultado se observó que el factor de preconcentración (E) tiene un comportamiento lineal con respecto a la temperatura; sin embargo, a diferencia de otros estudios reportados por Bautista-Flores, et al.^{44, 55}, esta ecuación lineal presenta una pendiente negativa (Ecuación 2), la cual indica que conforme aumenta la temperatura, el factor de preconcentración comienza a disminuir.

$$E = 1059 - 6.47 (T \text{ } ^\circ\text{C})$$

Ecuación 2

Este comportamiento se explica mejor al relacionar el factor de preconcentración (E) con la ecuación de Arrhenius⁴⁴:

$$J_{acceptora} = J_0 \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) = kE$$

Donde J_{aceptora} = flujo de la disolución aceptora, J_0 = Factor pre-exponencial, E_a = Energía de activación, E = Factor de preconcentración y k = constante de proporcionalidad.

Aunque esta ecuación representa una función exponencial, el logaritmo natural de esta ecuación la convierte en una función lineal.

$$\ln(J_{\text{aceptora}}) = \ln(J_0) - \frac{E_a}{RT} = \ln(k) + \ln(E)$$

Por lo tanto:

$$\ln(E) = \ln(J_0) - \ln(k) - \frac{E_a}{RT}$$

Donde $\ln(J_0) - \ln(k)$ representa la ordenada al origen y E_a/R = pendiente de la ecuación lineal.

Como se observa en la gráfica (Figura 4.18), la línea recta presenta una pendiente positiva, lo cual nos indica que la energía de activación del proceso total de extracción es negativa.

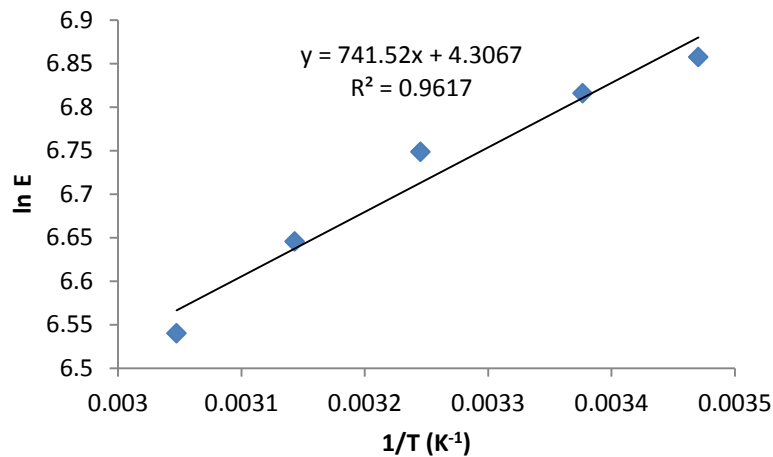


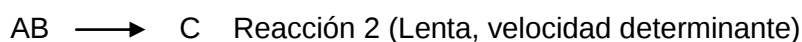
Figura 4.18 Gráfico de Arrhenius para evaluar la energía de activación del sistema

Debido a que la barrera de energía potencial para cualquier proceso elemental no puede ser negativa, Shimomura, T., et al.⁶³ indicaron que esto puede ser debido a una complejidad en el proceso de extracción, la cual atribuyó a tres posibilidades, de las cuales, solo 2 fueron de interés por las condiciones experimentales del sistema bajo estudio:

- 1) La reacción $A + B \longrightarrow C$ procede en dos pasos: uno en donde la reacción reversible de formación del complejo es rápida, produciendo de esta manera cantidades pequeñas del producto AB, con una constante de equilibrio K_a .



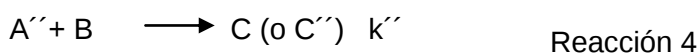
Y el paso dos, donde el intermediario AB se rearregla molecularmente para dar C, con una constante de velocidad k_r :



De esta forma la constante de velocidad global (k_g) está dada por la ecuación $k_g = K_a \times k_r$, si la formación del complejo es exotérmica (reacción 1), entonces la entalpía de la reacción 1 (ΔH_a) es negativa, y por lo tanto la energía de activación de la reacción global debería de ser negativa también⁶³.

Esto nos indica que probablemente el rearreglo de uno de los intermediarios de reacción es el que controla la velocidad de la reacción global en la formación del complejo de Zn(II) con Kelex-100. Además, esta misma teoría nos indica que posiblemente la ΔH_f (entalpía de formación del complejo) sea negativa, provocando que la energía de activación de la reacción global (Reacción 6) sea aparentemente negativa.

- 2) Una segunda hipótesis también propuesta por este mismo investigador (Shimomura, T., et al.), predice que uno de los reactivos, por ejemplo A, forma una mezcla de 2 especies, por decir A' y A'' , los cuales coexisten en un equilibrio rápidamente establecido. De esta manera la reacción global es así determinada por dos reacciones simultáneas:



En conjunción con el equilibrio de las dos especies:



La constante de velocidad aparente (k_a) de $A + B \longrightarrow C$, está dada por la siguiente expresión:

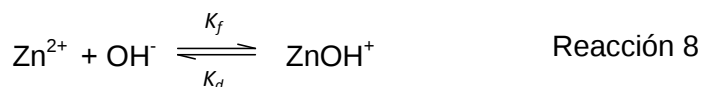
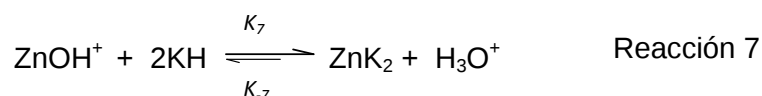
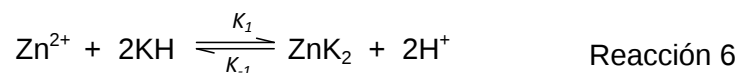
$$k_a = \gamma k' + (1-\gamma) k'' = k' / (1+K_s) + K_s k'' / (1+K_s)$$

Donde γ y $1-\gamma$ denotan la fracción de las especies A' y A'' en el equilibrio, k' , k'' corresponden a sus constantes de velocidades respectivas y K_s , la constante de equilibrio, sin embargo, cuando $k' \ll k''$ y un K_s no muy pequeño esta expresión puede simplificarse a:

$$k_a = K_s k'' / (1+K_s)$$

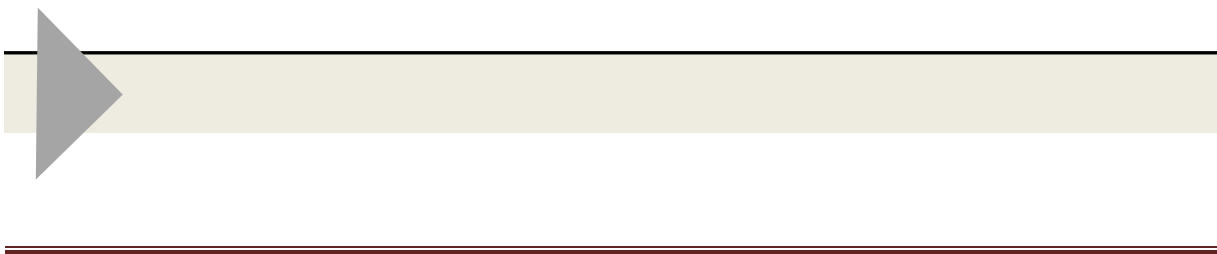
A partir de esta ecuación, una energía de activación negativa es observada si la ΔH_s (entalpía de la reacción 5) es negativa.

Esto nos indica que posiblemente la reacción global de complejación de Zn(II) con el agente acarreador (extractante) Kelex-100 está dado por la presencia de dos especies que coexisten en equilibrio (por ejemplo, Zn^{2+} y $ZnOH^+$), proponiendo la siguiente serie de reacciones:



Donde la ΔH_f (entalpía de formación de $ZnOH^+$, reacción 8) es negativa; debido a la relación directamente proporcional de la entalpía con la energía de activación, al ser negativa la entalpía, la energía de activación resulta negativa también aparentemente.

Esta segunda explicación se corresponde bien con lo discutido anteriormente cuando se estudió el efecto del pH en la disolución donadora y podría por tanto ser la hipótesis más probable.



5. Conclusiones

5.1 Conclusión general

Se llevó a cabo con éxito la preconcentración de Zn(II) de soluciones acuosas por medio del empleo de membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLSFH), alcanzando factores de preconcentración mucho más altos que otros métodos de determinación analítica (tabla 1.6), dependiendo de diversos parámetros experimentales como pH de la disolución donadora y aceptora, presencia de cationes metálicos y temperatura.

5.2 Conclusiones particulares

- Se evaluó un dispositivo de MLSFH para Zn(II), empleando como acarreador comercial Kelex-100.
- Se determinó que el tiempo requerido para que la cinética de preconcentración de Zn(II) alcance el equilibrio. Encontrándose un valor aproximado de 4 hrs, el cual es relativamente corto comparado con otros métodos de preconcentración de muestras como extracción en fase sólida.
- Se determinó que el volumen de la disolución donadora no es un factor significativo sobre E a volúmenes mayores o igual a 100 mL, debido a que en esta cantidad de volumen, solamente se transporta el 5.5 % de la concentración inicial de Zn(II) de la disolución donadora, por la cual esta cantidad transportada de Zn(II) resulta despreciable para este tipo de sistemas.
- La cantidad de Zn(II) transportada a la disolución aceptora se ve afectada significativamente a concentraciones menores de 1×10^{-5} M de la disolución donadora, porque a concentraciones más bajas de este valor, el transporte deja de ser constante, para adquirir un comportamiento logarítmico.

- En el intervalo de pH de 1-3, conforme el pH de la disolución aceptora es menor, el valor de E es máximo a $\text{pH} \approx 1.0$ (4500), con la desventaja de que el sistema deja de tener un régimen de agotamiento despreciable, debido a que se transporta el 27 % de la concentración inicial.
- En el intervalo de pH de 6.6-9.0 a valores de pH cada vez más altos de la disolución donadora el valor de E es máximo a $\text{pH} \approx 6.6$ con un valor de $E \approx 1200$.
- La cinética de preconcentración de Zn(II) a $\text{pH}=1.0$ indicó que el tiempo requerido para que E alcance el equilibrio es de 24 hrs, el cual es un valor alto para la determinación analítica. En tanto que a $\text{pH}=2.2$ el equilibrio se alcanzó en 4 hrs aproximadamente.
- No se observó algún efecto por la presencia de los aniones inorgánicos (NO_3^{-1} , SO_4^{-2} , NO_2^{-1} , CO_3^{-2} y Cl^{-1}), debido a que a esos valores de pH, la especie más abundante resulta ser el Zn (OH)^+ , con una constante de formación mucho mayor que el de los aniones estudiados.
- El único catión metálico que mostró una influencia significativa sobre la preconcentración de Zn(II) , resultó ser el Cu (II) .
- En el diseño de superficie de respuesta (Box-Behken), se observó que existe una interacción entre el pH de la disolución aceptora y la concentración de Cu (II) que es significativa en la respuesta (factor de preconcentración), además de la influencia de los factores principales (pH donador, pH receptor y $[\text{Cu (II)}]$).
- No se observó la influencia de la presencia de ácido húmico sobre E, bajo esas condiciones experimentales.
- La influencia de la temperatura sobre E indicó que la energía de activación es negativa, la cual posiblemente sea debida a un rearrreglo de alguno de los intermediarios de reacción en la formación del complejo de Zn(II) con el Kelex-100 o a la presencia de dos especies que coexisten y compitan en equilibrio como Zn^{2+} y ZnOH^+ .

Glosario

Acarreador (extractante). Sustancia presente en cantidades apreciables que cuando se asocia con una sustancia traza específica, acarreará la sustancia traza por medio de un proceso físico ó químico.

Analito. El componente de un sistema a analizar.

Anfótero. Sustancia capaz de reaccionar como un ácido o como una base.

Antropogénico. Se refiere a los efectos, procesos o materiales que son el resultado de actividades humanas a diferencia de los que tienen causas naturales sin influencia humana.

Biodisponibilidad. Capacidad de una sustancia química proveniente del ambiente para cruzar la membrana celular de un organismo.

Biomasa. Materia orgánica originada en un proceso biológico, espontáneo o provocado, utilizable como fuente de energía.

Bioreactor. Es un recipiente o sistema que mantiene un ambiente biológicamente activo.

Calixarenos. Clase de ciclooligómeros formados mediante la condensación tipo fenol-formaldehído. Sus configuraciones rígidas permiten a los calixarenos actuar como moléculas anfitrionas, gracias a sus cavidades preformadas. Se utilizan para el secuestro de metales.

Ciclos biogeoquímico. Son movimientos cíclicos de los elementos que forman los organismos biológicos y el ambiente geológico e interviene un cambio químico.

Complejación. Reacción química que tiene lugar entre un ion metálico y una entidad molecular o iónico conocido como un ligando que contiene al menos un átomo con un par de electrones no compartidos.

Compuestos macrocíclicos. Son estructuras cíclicas que contienen nueve o más átomos en el anillo incluyendo al menos tres heteroátomos y generalmente poseen cavidades estables y bien definidas.

DL50. Dosis de una sustancia o radiación que resulta mortal para la mitad de un conjunto de animales de prueba.

Ecotoxicidad. Se refiere a la posibilidad de que factores biológicos, químicos o físico afecten a los ecosistemas.

Electroestática. Rama de la física que estudia los fenómenos relacionados con las cargas eléctricas en reposo.

Elemento traza. Cualquier elemento que tiene una concentración promedio de menos de 100 partes por millón de átomos (ppm) o inferior a 100 mg por g.

Emulsificante. Agente que genera una emulsión, mezcla entre sustancias que no se incorporan sin este elemento. La característica de una emulsión es la formación de microesferas.

Fluorometría. Tipo de espectroscopia electromagnética que analiza la fluorescencia de una muestra.

Galvanización. Recubrimiento de un metal con una capa de cinc para evitar que se oxide.

Hidrometalurgia. Rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas.

Lumen. Espacio interior de una estructura tubular, como en una arteria o intestino.

Módulo. Pieza o conjunto unitario de piezas que forman parte de un sistema.

Oleofílico Se refiere a aquellas sustancias que tienen una afinidad por los aceites o sustancias oleosas.

Optimización. Consiste en calcular o determinar el valor mínimo o el valor máximo de una función.

Pertracción. Proceso en la cual los permeantes de la disolución donadora son transportados a través de una fase de membrana líquida o polimérica y desorbida dentro de otra fase líquida.

Polarizabilidad. Medida del cambio en la distribución de los electrones de una molécula en respuesta a las interacciones eléctricas con disolventes o reactivos iónicos

Preconcentración. Operación o proceso que da como resultado de que la relación de la concentración o la cantidad de microcomponentes (elementos traza) y macrocomponentes (matriz) aumente.

Quelante. Es una sustancia que forma complejos con iones de metales pesados.

Recobro. Término que se utiliza en química analítica y preparativa para indicar la fracción de la cantidad total de una sustancia recuperable después de un procedimiento químico

Tortuosidad (membrana). Se refiere a la relación del promedio de la longitud del poro y el grosor de la membrana.

Voltamperometría. Categoría de métodos electroanalíticos utilizados en química analítica y en diversos procesos industriales, principalmente en el análisis de compuestos trazas.

Referencia bibliográfica

1. Porter, M.C. 1990. Handbook of industrial membrane technology. Noyes Publications Westwood. New Jersey, U.S.A.
2. Rodríguez-De San Miguel, E. 1998. Extracción de cationes metálicos de medio concentrado en ácido con membranas líquidas soportadas. Tesis Doctoral. UNAM. Facultad de Química. México D.F, México.
3. Noble, R.D. & Stern, S.A. 2003. Membrane separations technology: principles and applications. Elsevier. Membrane science and technology series, 2. Amsterdam, Netherlands.
4. Klislik, V. S. 2010. Liquid membranes: principles and application in chemical. Separation and wastewater treatment. Elsevier. Amsterdam, Netherlands.
5. Buffle, J., Horvai G. 2000. In Situ Monitoring of Aquatic Systems: Chemical Analysis and Speciation. John Wiley & Sons, Ltd. England.
6. Parthasarathy, N., et al. 1997. Hollow fiber based supported liquid membrane: a novel analytical system for trace metal analysis. Anal. Chim. Acta. (350): 183-195.
7. Audunsson, G. 1986. Aqueous/aqueous extraction by means of a liquid membrane for sample cleanup and preconcentration of amines in a flow system. Anal. Chem. (58):2714-2723.
8. Long, D. N., et al. 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). J. Membr. Sci. (281):7–41.

- 9.** Mora-Tamez, L. 2010. Estudio comparativo de nuevas membranas poliméricas híbridas y membranas poliméricas de inclusión empleando Adogen 364 para el transporte de Cadmio. Tesis Maestría. UNAM. Facultad de Química. México D.F, México.

- 10.** Salaun, P., Buffle, J. 2004. Integrated microanalytical system coupling permeation liquid membrane and voltammetry for trace metal speciation. Theory and applications. Anal. Chem. (76): 31-39

- 11.** U.S. Geological Survey. Mineral Commodity Summaries 2011. Virginia, U.S.A.

- 12.** La minería en México 2010. Instituto Nacional de Estadística y Geografía. Aguascalientes, Ags. México.

- 13.** Environmental Health Criteria 221. Zinc. World Health Organization Geneva, 2001.

- 14.** Bodar, C.W.M. 2007. National Institute for Public Health and the Environment. Environmental Risk Limits for Zinc. RIVM letter report 11235.

- 15.** Eisler, R. 1993. Zinc hazards to fish, wildlife, and invertebrates: a synoptic review. Contaminant hazard reviews. Report 26.

- 16.** Skoog, D. A., et al. 2008. Principios de Análisis Instrumental. 6ta. Edición. Edt. Cengage Learning.μ

- 17.** Hari-Babu, S. 2007. Preconcentration technique for the determination of trace elements in natural water samples by ICP-AES. Environ. Monit. Assess. (128):241–249.

- 18.** Vellaichamy, S., Palanivelu, K. 2011. Preconcentration and separation of copper, nickel and zinc in aqueous samples by flame atomic absorption spectrometry after column solid-phase extraction onto MWCNTs impregnated with D2EHPA-TOPO mixture. J. Hazard. Mater. (185):1131–1139.

- 19.**Ciftci, H., et al. 2011. Development of a new enrichment method for simultaneous determination of copper and zinc in water samples. *Environ. Toxicol. Chem.* (30):616–621.
- 20.**Schneider-Carletto, J., et al. 2008. Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration system for determination of zinc(II) by FAAS. *J. Hazard. Mater.* (157):88–93.
- 21.**Franca-Maltez, H. 2008. Use of 8-hydroxyquinoline-chitosan chelating resin in an automated on-line preconcentration system for determination of zinc(II) by FAAS. *J. Hazard. Mater.* (157): 88–93.
- 22.**Pérez-Quintanilla, D. et. al. 2010. New hybrid materials as Zn(II) sorbents in water samples. *J. Mater. Res. Bull.* (45):1177–1181.
- 23.**Sacmaci, S., et al. 2011. Selective separation and preconcentration of Fe (III) and Zn(II) ions by solvent extraction using a new triketone reagent. *Clean-Soil, air, water.* (39):584–590.
- 24.**Ghaedi, M., et al. 2009. Preconcentration and determination of zinc and lead ions by a combination of cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. *Clean.* (37):328 – 333.
- 25.**Giokas, D.L., et al. 2002. Development of 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol-modified polymeric membranes for the effective batch pre-concentration and determination of zinc traces with flame atomic absorption spectrometry. *Talanta.* (56):491–498.
- 26.**Akatsuka, K., et al. 1996. Preconcentration of Trace Amounts of Zinc in Seawater Using a Dynamically Coated Column of Methyltricaprylammonium Chloride on Octadecylsilylsilica and Determination by Graphite-Furnace AAS. *Anal. Sci.* (12). 209-213.

-
- 27.** Goswami, A., et al. 2002. 1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*. (58):669-678.
- 28.** Goswami, A., et al. 2003. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination. *Talanta*. (60):1141-1154.
- 29.** Casella, R.J., et al. 2005. On-line preconcentration and determination of Zn in natural water samples employing a styren-divinylbenzene functionalize resin and flame atomic absorption spectrometry. *Anal. Sci.* (21): 939-944.
- 30.** Pérez-Quintanilla, D. 2009. Preconcentration of Zn(II) in water samples using a new hybrid SBA-15-based material. *J. Hazard. Mater.* (166):1449–1458.
- 31.** Escudero, L.A., et. al. 2010. Determination of Zn(II) in natural waters by ICP-OES with on-line preconcentration using a simple solid phase extraction system. *Microchem. J.* (95):164–168.
- 32.** Ma, J., et al. 2010. Solidified floating organic drop microextraction for determination of trace amounts of zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Microchim Acta*. (168):153–159.
- 33.** Deep, A. & De Carvalho, J.M.R. 2008. Review on the recent developments in the solvent extraction of Zinc. *Solv. Extr. Ion. Exch.* (26): 375–404.
- 34.** Avila, M., et al. 2011. Extractant and solvent selection to recover zinc from a mining effluent. *Solv. Extr. Ion. Exch.* (29): 384–397.
- 35.** Demopoulos, G.P & Distin, P.A. 1983. On the structure and composition of Kelex 100. *Hydrometallurgy*. (11): 389-396.

- 36.**United States Patent Office. Registered Mar. 16, 1971. Ser. No. 318, 738, filed Feb. 10, 1969.

- 37.**Muñoz, M.H. 1991. Especiación de metales preciosos en sistemas líquido-líquido y su aplicación en procesos de separación mediante membranas líquidas soportados. Tesis Doctoral. UAB. Departamento de Química Analítica. Barcelona, España.

- 38.**Mellah, A. & Benachour, D. 2006. Solvent extraction of heavy metals contained in phosphoric acids solutions by 7-(4-ethyl-1-methyloctyl)-8-hydroxyquinoline in kerosene diluent. Hydrometallurgy. (81):100–103.

- 39.**Fleck, H.R., Ward, A.M. 1933. The determination of metals by means of 8-hydroxyquinoline. Part I. the effect of pH on the precipitation of magnesium, zinc, cobalt, nickel, copper and molybdenum from acetate solutions. The Analyst. (688): 388-395

- 40.**Morrison, G.H., et al. 1996. Solvent Extraction in Analytical Chemistry. John Wiley & Sons. New York, USA.

- 41.** Aguilar, J.C. et. al. Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier. Journal of Membrane Science 190 (2001) 107–118.

- 42.**Ritcey, G.M. and Ashbrook, A.W. 1984. Solvent extraction. Principles and applications to process metallurgy Part I. Elsevier. Amsterdam. Netherlands.

- 43.** Application of solvent extraction Part II. UMI. Michigan 1990.

- 44.**Bautista-Flores, A.N., et al. 2010. Optimization, evaluation, and characterization of a hollow fiber supported liquid membrane for sampling and speciation of lead (II) from aqueous solutions. J. Membr. Sci. (363):180–187.

- 45.**Bautista-Flores, A.N. 2011.Desarrollo de un dispositivo de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLS-FH) para la preconcentración de Plomo (II) y metales concomitantes de soluciones acuosas. Tesis Doctoral. UNAM. Facultad de Química. México D.F, México.
- 46.**Cote G, D. Bauer. 1981. Some typical behaviors of the β -dodecenyI 8-hydroxyquinoline- II: Its distribution between aqueous and organic phases. J. Inorg. Nucl. Chem. 43 (5): 1023-1030.
- 47.**Horuka, A., et al. 1998. A kinetic study of nickel ion extraction by kelex 100 at the liquid-liquid interface. Solv. Extr. Ion. Exch. 16 (2): 619-636.
- 48.**McCulloch, J.K., et al. 1996. A kinetic study of cooper ion extraction by Kelex 100 at a heptanes-water interface. J. Colloid Interface Sci. (184): 406-413.
- 49.**Kotrly, S. and Sucha, L. 1985. Handbook of chemical equilibria in analytical chemistry. John Wiley & Sons. New York. USA.
- 50.**Morel, F.M.M. and Hering J.G. 1993. Principles and Applications of Aquatic Chemistry; John Wiley & Sons: New York, NY, USA. 400.
- 51.**Alimarin, I.P, et al. 1971. Extraction kinetics of metals chelates. Pure Appl. Chem. 25 (4): 667-680.
- 52.**Norma Oficial Mexicana NOM-001-SEMARNAT-1996-Que establece los límites máximos permisibles de contaminantes en las descargas de aguas residuales en aguas y bienes nacionales.
- 53.**www.who.int., Organización Mundial de la Salud, OMS (del inglés World Health Organization, WHO).
- 54.**www.europea.eu/legislation

- 55.**Bautista-Flores, A.N., et al. 2011. Nickel (II) Preconcentration and Speciation Analysis During Transport from Aqueous Solutions Using a Hollow-fiber Permeation Liquid Membrane (HFPLM) Device. *Membranes*: (1) 217-231.
- 56.**Hydrochemical log K DataBase (Programa MEDUSA)
- 57.**Stary, J. 1962. Systematic study of the solvent extraction of metal oxinates. *Anal. Chim. Acta*. 132-149.
- 58.**Prado, A.G.S., Airoidi, C. 2003. Humic acid-divalent cation interactions. *Thermochim. Acta* (405): 287–292.
- 59.**Smith, S.R. 2009. A critical review of the bioavailability and impacts of heavy metals in municipal solid waste composts compared to sewage sludge. *Environ. Int.* (35): 142–156.
- 60.**Sohn, M.L., et al. 1981. Metal ion complex formation constants of some sedimentary humic acids with Zn(II), Cu (II) and Cd (II). *Geochim. Cosmochim. Acta*: (45) 2393-2399.
- 61.**Ghabbour, E., and Davies, G. 2002. Humic Substances, Nature's Most Versatile Materials. Massachusetts, USA. 168-174.
- 62.**Mantoura, R. F. C., et al. 1978. The Complexation of Metals with Humic Materials in Natural Waters. *Estuar. Coast. Mar. Sci.* (6): 387-408.
- 63.**Shimomura, T., et al. 1967. Energy and Entropy of Activation of Propagation by the Free Polystyryl Anions and Their Ion Pairs. The Phenomenon of "Negative" Activation Energy. *J. Am. Chem. Soc.* 796-803.

Agradecimientos especiales

A mi roca fuerte, aquel que me protege día y noche, en quien confiaré siempre, la razón de mi existencia, por quien vivo y debo vivir, a ti mi creador y soberano de todo el universo, el alfa y la omega, el principio y el fin, a ti padre celestial.

A mis padres Raúl y Catalina por seguir brindándome su apoyo, comprensión y consejos durante este tiempo que he estado lejos de mi hogar, por continuar confiando en mi como lo han hecho a lo largo de mi vida.

A mis hermanos Raúl, Ramón y Adán, que a pesar de que cada quien tomó su rumbo en el camino de la vida aún puedo sentir su espíritu que envuelve al mío, siguiéndome en cada paso que doy, observándome desde lo lejos, esperando volvernó a encontrar.

Al mi tutor Eduardo, por ser una persona tan increíble, tan inteligente, diligente, hábil y tan humano; cuyo ejemplo me ha animado a seguir en esta dirección, haciéndome ver que todavía existen personas así en el mundo.

A mi amiga Lucia, por ser tan sincera conmigo desde el momento en que la conocí, por haberme brindado su aprecio y cariño como ninguna otra persona lo ha hecho en toda mi vida; por haberme apoyado cuando me sentía mal y darme ánimos para continuar, gracias amiga.

A mis amigos Ana, René y Diana, por brindarme su compañía, sus consejos y ánimos cuando realmente los necesitaba, gracias por hacer mi vida más alegre.

A mis compañeros de laboratorio Aura, Xóchitl, Juan Carlos, Leo, Alejandro, Nadia, Laila y María José, con quienes compartí regaños, decepciones y victorias en el laboratorio. Les deseo lo mejor.

Y a todas las personas que hicieron posible este trabajo, tanto amigos como conocidos que estuvieron junto a mí en esta etapa de mi vida, gracias.