



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**Transporte y preconcentración de Cr (III) usando un sistema de membrana líquida.**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
MAESTRA EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. Aura Verania Palma Jiménez

TUTOR: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero  
Facultad de Química, División de Estudios de Posgrado, UNAM

MÉXICO, D.F. ENERO DE 2013



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. Luz Elena Vera Ávila
Vocal	Dra. María Guadalupe Albarrán Sánchez
Vocal	Dra. María Teresa Ramírez Silva
Vocal	Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
Secretario	Dra. María del Pilar Cañizares Macías

Lugar donde se desarrolló el trabajo:

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

Tutor: Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Sustentante: Aura Verania Palma Jiménez

## **Agradecimientos**

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

- Universidad Nacional Autónoma de México.
- Posgrado en Ciencias Químicas, UNAM.
- Al CONACYT por la beca otorgada durante mis estudios de maestría No. becario 254997 y por el apoyo al proyecto 2011 CB 167148.

Agradezco el apoyo brindado por mi tutor el Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por su apoyo y guía para la realización de este trabajo, por estar al pendiente de mi progreso y por todas las atenciones que tuvo conmigo.

A los miembros del jurado por aportar sus comentarios y correcciones para mejorar este trabajo.

A la Dra. Josefina de Gyves Marciniak por todas las atenciones.

Al Dr. Julio César Aguilar Cordero, por todas las cosas que aprendí de él y por los consejos recibidos.

A la Q. Nadia Munguía Acevedo por el soporte técnico para la realización de la investigación.

## **Más agradecimientos...**

A Amanda, la niña con la sonrisa más bella y alentadora, a mi familia, que siempre ha sido mi apoyo e impulso, a mis amigos por estar siempre al pendiente de nosotras y a Octavio por todo el apoyo, cariño y comprensión durante esta etapa.

# Índice

	Página
Glosario.	8
1. Resumen.	9
2. Introducción.	10
3. Antecedentes.	12
3.1 Cromo	12
3.2 Métodos de cuantificación de Cr.	14
3.3 Métodos de preconcentración.	17
3.4 Membranas Líquidas.	17
3.4.1 Membranas líquidas soportadas (MLS).	19
3.4.2 Membranas Poliméricas de inclusión (MPI).	19
3.4.3 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS-FH).	21
3.5 Extracción sólido-líquido (ESL).	21
3.6 Extracción de Cr (III) con DEHPA.	22
3.7 Triacetato de celulosa (TAC).	23
3.8 2-Nitrofenil octil ether (NPOE).	24
3.9 Fundamentos Quimiométricos.	25
3.9.1 Espectroscopía de IR.	25
3.9.2 Análisis Multicomponente.	26
3.9.3 Descomposición en componentes principales (DCP).	27
3.9.4 Regresión por Cuadrados Mínimos Parciales (RCMP).	28
3.9.5 Criterios de selección de modelos en regresión multivariable.	29
4. Objetivo General.	33
4.1 Objetivos específicos.	33
5. Hipótesis.	34
6. Procedimiento experimental.	35
6.1 Extracción líquido-líquido.	35
6.2 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS-FH)	36
6.3 Membranas líquidas soportadas (MLS).	38
6.4 Membranas Poliméricas de Inclusión (MPI)	39
6.5 Películas Poliméricas (PPs)/espectrometría IR.	40
7. Resultados y discusión.	42
7.1 Extracción líquido-líquido.	42
7.2 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS-FH)	45

	Página
7.3 Membranas líquidas soportadas (MLS).	51
7.4 Membranas poliméricas de inclusión (MPI).	54
7.5 Películas Poliméricas (PP's)/espectrometría IR.	61
8. Conclusiones y perspectivas.	73
9. Referencias	76

## Glosario.

- AAN.** Análisis de activación de neutrones.
- EFRX.** Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X.
- EAA.** Espectrometría de absorción atómica.
- EEA-PAI.** Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.
- FRXT.** Fluorescencia de rayos-X reflexión total.
- EAA-AE.** Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica.
- EEA-PAI-EM.** Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente- espectrometría de masas.
- EAAF.** Espectrometría de absorción atómica de flama.
- EEAF.** Espectrometría de emisión atómica de flama.
- EAAF-HG.** Espectrometría de absorción atómica de flama con horno de grafito.
- CLAE.** Cromatografía de líquidos de alta eficacia.
- CI.** Cromatografía iónica.
- EEA-PDA.** Espectrometría de emisión atómica de plasma directamente acoplado.
- MLS.** Membranas líquidas soportadas .
- MPIs.** Membranas poliméricas de inclusión.
- MLS-FH.** Membranas líquidas soportadas de fibra de hueca.
- DEHPA.** Ácido di(2-etilhexil) fosfórico.
- DNNSA.** Ácido dinonilnaftalensulfónico.
- NFOE.** 2-Nitrofenil octil éter.
- TAC.** Triacetato de celulosa.
- DBBP.** Dibutil Butil Fostato.
- TBEP.** Tris (2-butoxietil) fosfato.
- TBP.** Tri n-butyl fosfato.



## 1. Resumen.

En este trabajo de tesis se evaluaron diferentes sistemas que involucran el uso de una membrana polimérica con un extractante en común, el ácido di(2-etilhexil) fosfórico, para determinar de acuerdo a los resultados, qué sistema proporciona las mejores características en cuanto al transporte del metal a través de las membranas para lograr remover el Cr (III) de soluciones acuosas y aprovechando esta situación, lograr la preconcentración del analito en cuestión, en la solución aceptora. Las concentraciones de Cr (III) utilizadas para este estudio fueron alrededor de  $1.06 \times 10^{-4} M$  en una solución amortiguada a pH 4.3 y de  $1.92 \times 10^{-7} - 3.85 \times 10^{-6} M$  con la misma condición de amortiguamiento de pH.

Las técnicas de determinación de Cr (III) fueron espectrometría de absorción atómica de llama, espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente y espectrometría IR.

## 2. Introducción.

Los metales pesados se encuentran en forma natural en la corteza terrestre. Estos se pueden convertir en contaminantes si su distribución en el ambiente se altera mediante actividades humanas. En general esto puede ocurrir durante la extracción minera, el refinamiento de productos mineros o por la liberación al ambiente de efluentes industriales y emisiones vehiculares. Además, la inadecuada disposición de residuos metálicos también ha ocasionado la contaminación del suelo, agua superficial y subterránea y de ambientes acuáticos.

Si bien la destrucción de contaminantes orgánicos o microbiológicos presentes en aguas es un aspecto muy estudiado en los campos de la química y tecnología ambiental, la transformación de iones metálicos en especies de menor toxicidad o más fácilmente separables ha sido, hasta ahora, menos estudiada. Los metales poseen tiempos de vida infinitos, no se biodegradan fácilmente y los métodos químicos o biológicos para su tratamiento presentan severas restricciones o son prohibitivos por su alto costo. La eliminación de estas especies ha sido llevada a cabo generalmente por procesos de precipitación como hidróxidos, electrólisis, oxidación química, adsorción, quelación, etc. En los casos en que se puede realizar una oxidación o reducción al estado de valencia cero, estas tecnologías hacen posible también la recuperación del metal de las aguas, con un retorno económico importante.

La contaminación de sistemas acuáticos, por lo general es consecuencia de la rápida expansión y muchas veces sin planificación previa de las áreas urbanas y del asentamiento de numerosas industrias desde donde se vierten aguas residuales. Entre los contaminantes que aportan las industrias, son de destacar la gran cantidad de metales pesados contenidos en sus desechos (arsénico, cadmio, mercurio, cromo, plomo, zinc). El cromo es sumamente importante en los cuerpos de agua, en su forma iónica Cr (III) poco soluble y muy estable por ser un elemento traza esencial y como Cr (VI) menos estable pero más soluble, por ser un contaminante ambiental tóxico, cancerígeno. Los problemas ecológicos con el Cr (VI) están relacionados con el desarrollo industrial en general y con la industria de cromo en particular. Esta forma del cromo, puede alterar seriamente el equilibrio biológico causando

efectos tóxicos tanto en plantas como en animales, ya que es rápidamente absorbido por las membranas biológicas. Durante el proceso de producción en la industria, una gran cantidad de este elemento es liberada a la atmósfera, suelos y ríos, pudiendo el Cr (III), forma menos tóxica, oxidarse a Cr (VI) por acción de la materia orgánica, convirtiéndose en una amenaza para el resto de la población.

Son relativamente pocas las técnicas utilizadas en la determinación de concentraciones bajas de ciertos metales, siendo principalmente espectroscopia de absorción atómica Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente- espectrometría de masas y métodos de inyección en flujo, las técnicas más ampliamente utilizadas. Sin embargo estas técnicas resultan ser caras y la preparación de la muestra conlleva un procedimiento largo y tedioso, es por eso que se recurre a la preconcentración de ciertos metales. Las membranas líquidas soportadas son una de las nuevas herramientas que son muy útiles para este propósito, ya que tienen la ventaja de preconcentrar a las especies tan pronto como el sistema es puesto en contacto con la solución, sin requerir de un pretratamiento.

De acuerdo a Norma Oficial Mexicana NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización" el límite permitido de cromo total es de  $9.62 \times 10^{-7} \text{M}$  y la técnica utilizada para cuantificar es por espectrometría de absorción atómica.

El ácido di(2-etilhexil) fosfórico, DEHPA es un compuesto organofosforado de fórmula  $(\text{C}_8\text{H}_{17}\text{O})_2\text{PO}_2\text{H}$  que es utilizado ampliamente en la extracción de algunos metales pesados como el cromo, por lo que fue elegido como extractante para los diversos sistemas con los cuales se trabajó.

### 3. Antecedentes.

#### 3.1 Cromo.

El cromo (Cr) es el elemento número 24 en abundancia relativa con respecto a la corteza terrestre, sin embargo, de manera general es el séptimo ya que se encuentra principalmente en el núcleo y en el manto terrestre. En tonelaje el cromo es el cuarto de los metales y el decimotercero de todos los minerales en producción comercial.[1]

El cromo es un elemento que existe principalmente en sus estados hexavalente y trivalente. En el medio ambiente el Cr(III) se encuentra como  $\text{Cr(OH)}_n^{(3-n)+}$  y el Cr(VI) como  $\text{CrO}_4^{2-}$  o  $\text{HCrO}_4^-$ , además de que Cr(III) es el que usualmente predomina, ya que el Cr(VI) es fácilmente reducido por compuestos orgánicos. El cromo se encuentra comúnmente en suelos, agua, rocas, flora, fauna y en polvo volcánico y gases. La presencia de cromo se debe principalmente a las actividades humanas a través de la producción de aguas residuales provenientes de la fundición metálica, galvanoplastias y de la industria de colorantes. Las propiedades químicas y biológicas de las dos especies difieren de manera significativa. Los compuestos de Cr (VI) son aproximadamente 100 veces más tóxicos que las sales de Cr (III) y son responsables de efectos cancerígenos en los humanos debido a sus altos potenciales de oxidación y a la facilidad con la que penetran las membranas biológicas. El cromo es un elemento traza esencial en el cuerpo humano y es importante en el metabolismo de la glucosa y ciertos lípidos como el colesterol.[2]

Las sustancias con Cr (III) solubles pueden ser irritantes para los ojos y la piel, pero ese efecto es comúnmente atribuido a su naturaleza ácida. Algunas personas pueden ser sensibles al cromo, en cuyo caso Cr (III) puede causar erupciones en la piel. [3]

Podemos encontrar al cromo en agua con diferentes estados de oxidación. En agua natural, la forma más común es Cr (III), presente principalmente como un acua-ion y el Cr(VI) presente principalmente como cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$ . La distribución de compuestos que contienen Cr (III) y Cr (VI) depende del potencial redox, el pH, la presencia de compuestos oxidantes o reductores, la cinética de las reacciones redox, la formación de complejos o sales insolubles de Cr (III) y la concentración de Cr total. En general, las sales de Cr (VI) son más solubles que las de Cr (III), de manera que el Cr (VI) es relativamente más móvil.

A pH comprendidos entre 5 y 7 y en la presencia de sustancias orgánicas fácilmente reducibles, el Cr (III) es la especie predominante en aguas superficiales. La naturaleza y el comportamiento de varias formas de Cr encontradas en aguas residuales son un poco diferentes de las de aguas naturales debido a las alteraciones de las condiciones fisicoquímicas, originadas por los efluentes de las diferentes industrias. La presencia y concentración de cromo en descargas industriales, depende principalmente del compuesto utilizado en el proceso tecnológico, del pH y de la presencia de compuestos orgánicos e inorgánicos. El Cr (III) es encontrado en la industria de curtido, textiles, enchapado decorativo, etc. [3]

De acuerdo a cálculos termodinámicos el Cr (III) inorgánico puede existir en solución acuosa como especie hidroxio, incluyendo  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$  y  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  así como mezclas de complejos con diferentes ligandos, como el hidroxocloruro de cromonio III  $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}^+$  y sulfato de cromonio III  $\text{Cr}(\text{SO}_4)^+$ . La especie  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  predomina a pH 5, mientras que  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  predomina a pH 8 (Figura 1). Cr (VI) puede encontrarse presente en solución acuosa principalmente como cromato, dicromato y ácido crómico. [3]

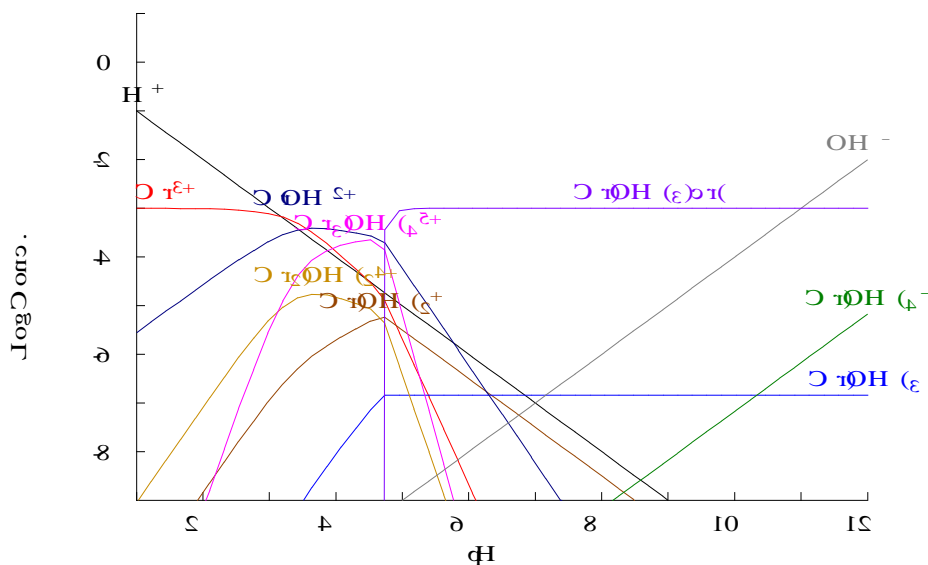


Figura 1. Diagrama de distribución de especies para el Cr (III) en solución acuosa ( $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{Tot}} = 0.001\text{M}$ ).

El cromo es utilizado en aleaciones metálicas y no metálicas, refractarios y en química. Las aleaciones con cromo mejoran la dureza, fluencia y la resistencia al impacto, así como

la resistencia a la corrosión, oxidación y desgaste. En aleaciones metálicas es utilizado para aumentar la resistencia a la corrosión y oxidación o para controlar la microestructura.[4]

En la tabla 1, podemos observar la demanda de cromo en porcentaje de acuerdo a su uso final.

Industria	Mundial			Doméstica	
	1989	1990	1992-1996	1973-1982	1983-1992
Química	13	14	---	12	10
Metalúrgica	79	77	79	79	87
Refractaria	8	9	---	9	3

Tabla 1. % de demanda por su uso final mundial y doméstica.<sup>1</sup>

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) el valor límite permisible de Cr total en agua para beber es de 0.05mg/L, por lo que el desarrollo de métodos analíticos de preconcentración efectivos, precisos y exactos para las especies Cr (III) y Cr (VI) a nivel de traza es de extrema importancia.[5]

### 3.2 Métodos de cuantificación del Cr.

Para la determinación de cromo a nivel de traza sólo algunas técnicas analíticas se pueden utilizar, entre ellas: espectrometría UV-visible, quimioluminiscencia, métodos electroquímicos (polarografía y voltamperometría), espectroscopía de rayos X de alta resolución, absorción atómica, espectrometría de emisión atómica, fluorescencia de R-X, y métodos radioquímicos.[3, 6]

La figura 2 muestra todas las técnicas utilizadas para la determinación de cromo y el porcentaje en el cuál son utilizadas. [7]

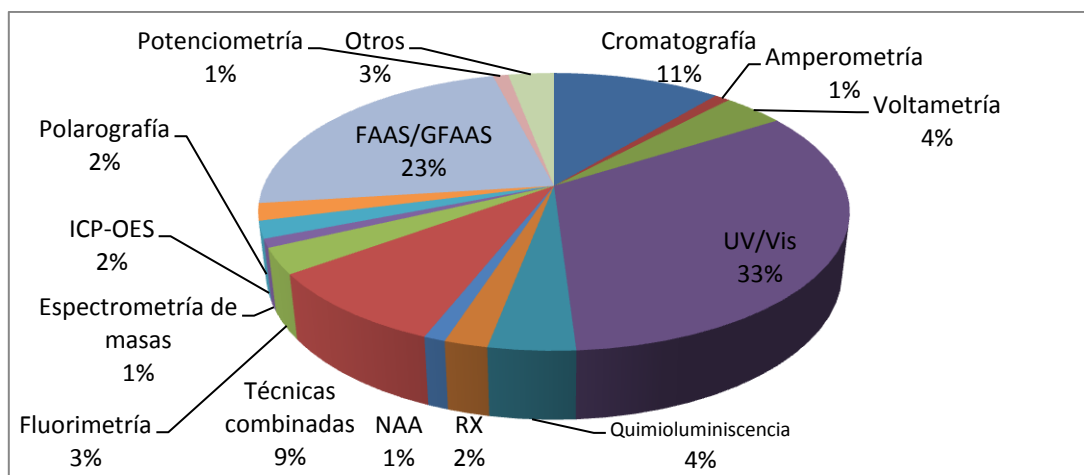


Figura 2. Técnicas utilizadas en la determinación de Cromo. [7]\*

De algunas de las técnicas mencionadas, a continuación se describirán sus características (tabla 2 y 3).

Método analítico	Tipos de muestra para introducción directa							Grado de interferencias		
	Límite de detección (µg/L)	Capacidad multielemental	Micrométodo	Separación	solución	suspensión	sólido	Mecánica, física	Química	Detección espectral
AAN	5000	+	-	-	+	+	++	+	-	++
EFRX	500	++	+	-	+	+	++	++	++	-
EAA-Flama	20-200	±	±	++	++	+	-	+	++	-
Polarografía	10-50	+	-	++	++	-	-	-	++	-
Fotometría	2-20	-	-	++	++	-	-	-	+	+
EEA-PAI	1-5	++	-	++	++	+	LA, ETV, Arc	+	-	++
FRXT	0.2-1.0	++	++	-	++	+	-	-	-	++
Quimioluminiscencia	0.03-0.3	-	-	++	++	-	-	-	++	-
EAA-AE	0.05-0.15	±	++	+	++	++	++	-	++	+
EEA-PAI-EM	0.02-0.05	++	-	++	++	+	LA, ETV, Arc	+	-	++

Tabla 2. Técnicas analíticas y sus características para la determinación de cromo.[6]\*

Técnica	DSR(%)			Linealidad (µg/L)			LDD(µg/L)			R(%)		
	Cr (VI)	Cr (III)	Total Cr	Cr (VI)	Cr (III)	Total Cr	Cr (VI)	Cr (III)	Total Cr	Cr (VI)	Cr (III)	Total Cr
EAAF	0.52-7	0.67-5.9	1.2-16	0.2-50000	0.2-1100	75-7500	0.8-200	0.2-80	0.003-250	-	-	87-106
EAAF	-	-	-	-	-	-	0.02	0.025	-	-	-	95-98
EAAF-HG	0.04-12.5	0.03-5.8	1.8-24.7	0.1-5000	0.8-5000	0.15-300	0.01-15	0.012-80	0.003-10	85.4-97.9	87.4-102.4	85-114
EAA-PAI	1.1-1.8	2.2	0.8-12	-	-	0.2-1000	0.2-19	1.4-20	0.2-2.5	-	-	98-104
EAA-PAI-EM	1.2	2.3	-	1-90	1-250	-	0.5	0.3	-	-	-	-
CLAE- EAAF	-	-	1-6.2	100-10000	100-10000	5-106	0.02-80	0.025-40	0.8	-	-	-
CI- EAAF	3.5	9.6	-	-	-	mg/L level	-	-	-	-	-	-
CLAE- EAAF	2.1	5.6	-	-	-	-	0.02	0.025	-	-	-	-
CLAE- EAAF-HG	2.2	3.2	-	<700	<700	-	0.6	0.6	-	-	-	-
CLAE- EAA-PAI	1.3-3.8	2.3-5.6	10	-	-	50-250 ng	2-30	2-10	4	94-96	-	>98
CI- EEA-PAI	-	-	0.3-1.6	-	-	20-40000	35-270	12-250	-	-	-	-
CI- EEA-PDA	-	-	-	-	-	100-100000	-	-	1	-	-	-
CLAE- EEA-PAI-EM	1.3-3.1	0.9-3.5	2-5	1-20000	1-120000	0.5-5000	0.1-88	0.06-81	0.03-1	91-10.8	87	98.9-115
CI- EEA-PAI-EM	-	-	4.6-8.3	0.5-500	0.3-200	-	0.5	0.3	-	-	-	-
CE- EEA-PAI	-	-	-	-	-	-	-	-	6	-	-	-
CE- EEA-PAI-EM	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-	-
Voltametría-- EEA-PAI-EM	-	-	1.1-5.7	-	-	-	-	-	0.112	-	-	100

Tabla 3. Intervalo de las características analíticas de las técnicas utilizadas para cuantificar Cr.[7]\*

**\*Abreviaturas.**

**AAN.** Análisis de activación de neutrones.

**EFRX.** Espectrómetro de fluorescencia de rayos-X.

**EAA.** Espectrometría de absorción atómica.

**EAA-PAI.** Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente.

**FRXT.** Fluorescencia de rayos-X reflexión total.

**EAA-AE.** Espectroscopía de absorción atómica con atomización electrotérmica.

**EAA-PAI-EM.** Espectroscopía de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente- espectrometría de masas.

**EAAF.** Espectrometría de absorción atómica de flama.

**EEAF.** Espectrometría de emisión atómica de flama.

**EAAF-HG.** Espectrometría de absorción atómica de flama con horno de grafito.

**CLAE.** Cromatografía de líquidos de alta eficacia.

**CI.** Cromatografía iónica.

**EAA-PDA.** Espectrometría de emisión atómica de plasma directamente acoplado.



Existen diversos métodos de preparación de muestras que acoplados a estas técnicas de análisis permiten cuantificar al metal que se encuentra originalmente en la muestra en concentraciones más bajas.

### **3.3 Métodos de preconcentración.**

La preparación de la muestra tiene un impacto directo en la precisión, exactitud y los límites de cuantificación y es muy comúnmente el paso determinante de la velocidad del proceso analítico. Las muestras acuosas usualmente son preparadas para aislar y concentrar al analito de la matriz y proveer una extracción adecuada para la determinación instrumental. La extracción líquido-líquido (ELL) es un técnica de preparación versátil que se utiliza junto con varios métodos analíticos; sin embargo, este método requiere grandes cantidades de solventes orgánicos potencialmente tóxicos, además de que es considerado un proceso tedioso y que requiere de múltiples pasos[8, 9].

Dentro de los métodos de preconcentración basados en extracción líquido-líquido podemos mencionar los siguientes: los llamados microextracción de gota, que incluyen la microextracción en gota por inmersión directa (MEG-ID), headspace- microextracción de gota simple (HS-MEGS), microextracción líquido-líquido (MELL), microextracción de flujo continuo (MEFC); microextracción con membranas huecas en fase líquida (MEMH-FL), microextracción de dispersión líquido-líquido (MEDLL), extracción con membranas líquidas soportadas (MLS),[10] microextracción en fase sólida (MEFS) y extracción por sorción en barra de agitación[8, 9].

Los disolventes orgánicos son las fases extractantes más utilizadas. En términos generales, la elección del disolvente orgánico apropiado se basa en el principio de “lo similar disuelve a lo similar”, aunque también se deben de considerar las propiedades físicas del extractante de acuerdo al método de microextracción a utilizar[9].

### **3.4 Membranas Líquidas.**

La propiedad clave de las membranas que se explota para su uso es el control de la permeabilidad de un componente químico que se encuentra en contacto con ella. Desde

1960 la ciencia de las membranas ha crecido desde un uso en laboratorio hasta una tecnología utilizada ampliamente en la industria y en cuestiones médicas[1].

Existen diversos métodos de síntesis de membranas, los utilizados para el desarrollo de este trabajo de tesis fueron dos: el de impregnación de un soporte polimérico poroso con una disolución orgánica del extractante y el de precipitación de la membrana por evaporación del disolvente. Esta última técnica fue una de las primeras para preparar membranas microporosas. De manera sencilla, el polímero base es disuelto junto con el agente extractante, la disolución se coloca en una caja petri de vidrio y se permite la evaporación del disolvente hasta que se observe la formación de la membrana.

En este trabajo de tesis se utilizaron métodos que emplean membranas para lograr una concentración del analito, por lo que cabe mencionar qué son y cómo funcionan de manera general.

Una membrana es una barrera semipermeable entre dos fases, la de alimentación y la receptora. Si uno de los componentes de una mezcla contenida en una de la fase de alimentación se mueve a través de la membrana más rápido que otro de los componentes, se puede llevar a cabo una separación. Las propiedades básicas de operación de una membrana las hacen ideales para la producción industrial, ya que son simples de operar, son fáciles de escalar y se requiere poca energía para operarlas, lo cual tiene un impacto ambiental y energético considerable[10].

Si las membranas son vistas como una fase semipermeable separadora, entonces el concepto tradicional de membrana como capa polimérica, puede ser extendido para incluir líquidos, que son definidos como membranas líquidas (ML). Los sistemas de membranas líquidas involucran a un líquido que es inmiscible con la fase de alimentación y la fase receptora y sirve como una barrera semipermeable entre estas dos fases[10].

El transporte a través de la membrana líquida involucra la incorporación de un proceso de extracción líquido-líquido y la separación por la membrana en un dispositivo de manera continua. Para ello utiliza un extractante inmiscible en agua, inmobilizado o fluyendo entre dos soluciones acuosas (o gaseosas), que son las fase aceptora (o de alimentación) y la receptora[10].

El mecanismo comúnmente aceptado para el transporte del analito a través de una membrana líquida es por solución-difusión. El soluto se disuelve en la membrana líquida y se difunde a través de ella debido a un gradiente de concentración. Diferentes solutos tendrán por lo tanto diferentes coeficientes de solubilidad y de difusión en las membranas líquidas. La eficiencia y selectividad del transporte en la membrana líquida puede ser mejorada por la presencia de un agente transportador o extractante en la membrana; estos extractantes reaccionan de manera rápida y reversible con el soluto para formar un complejo. Este proceso es conocido como separación facilitada o mediada por un transportador con membrana líquida. En muchos casos el transporte a través de membranas líquidas es acoplado al contratransporte de un ión. El efecto acoplado provee de la energía necesaria para este transporte[10].

#### **3.4.1 Membranas líquidas soportadas (MLS).**

En este tipo de sistema, la membrana es un solvente orgánico que se mantiene por capilaridad en los poros de una membrana hidrofóbica que funciona como soporte. Generalmente los solventes son hidrocarburos de cadena larga como el n-undecano o keroseno y compuestos más polares como el dihexil éter o dioctil fosfato. Varios aditivos pueden incrementar la eficiencia de la extracción de manera considerable. La estabilidad de la membrana depende de la volatilidad y solubilidad del compuesto orgánico[11].

El transporte de Cr (III) a través de membranas líquidas soportadas ha sido estudiado utilizando algunos otros extractantes, como el Lasalocid A [12] en donde se muestra el potencial uso de este tipo de sistemas, para remover y estudiar el paso del catión a través de ellas.

#### **3.4.2 Membranas Poliméricas de inclusión (MPI).**

Otros tipos de membranas líquidas son las membranas poliméricas de inclusión (MPI) o las membranas líquidas gelificadas. Son de interés ya que incrementan la estabilidad de la membrana líquida[13]. Este tipo de membranas se forman ya sea por dilución del polímero base, que usualmente es triacetato de celulosa (TAC) o polivinil cloruro (PVC) y un

plastificante, que es un solvente caracterizado por tener una gran viscosidad, para formar una película flexible y estable o por gelación en fase líquida en los poros de una membrana líquida soportada en PVC[10]. Por lo que de manera general podemos decir que estas membranas constan de: un polímero matriz que es el soporte y responsable de las propiedades mecánicas, un compuesto activo que funciona como acarreador, extractante o transportador que proporciona permeabilidad selectiva y un plastificante que aporta flexibilidad y sirve como fase líquida donde el compuesto activo puede difundir.

En comparación con las membranas líquidas soportadas el bajo coeficiente de difusión usualmente encontrado en las MPI puede ser fácilmente compensado creando una membrana más delgada. La estructura molecular y la química involucrada en la complejación y el proceso de transporte son los factores más importantes que rigen la selectividad de la membrana. Además de la selectividad de la membrana, la eficiencia del transporte es otra consideración crítica para las MPIs[14].

Las cadenas moleculares individuales en una PIM son mantenidas juntas por una combinación de varios tipos de fuerzas atractivas. Entre ellas las fuerzas de Van der Waals son abundantes pero débiles y no específicas, mientras que las interacciones polares son mucho más fuertes pero sólo se dan en los centros polares de la molécula; el resultado de esto es que la película formada resulta rígida, lo cual es desfavorable para un flujo difusivo del material en la matriz polimérica. Por lo tanto los plastificantes son utilizados para incrementar el flujo del metal a través de la membrana así como para darle flexibilidad y hacer más blanda a la membrana[14].

Las membranas poliméricas de inclusión, han sido utilizadas para estudiar el transporte del Cr (III) a través de ellas en estudios como el de Ali Tor [15], utilizando composiciones de membrana similares a las utilizadas en este trabajo, sin embargo las concentraciones del catión utilizadas fueron al menos de 2 a 3 órdenes de magnitud mayores. Otros sistemas similares como el utilizado por Joanna Konczyk [16] muestran de igual manera el potencial uso de este tipo de sistemas. Otros trabajos como el de Kozłowski [17] en donde se utilizan los mismos extractantes que los que fueron utilizados en este trabajo, reflejan la posibilidad de utilizar para varios ciclos este tipo de membranas.

### **3.4.3 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (HF-SLM).**

Las membranas líquidas soportadas de fibra hueca son una técnica que permite la extracción y concentración del analito de una muestra compleja de una manera sencilla y económica. El analito es extraído de una muestra acuosa a un extractante no miscible en agua inmovilizado en los poros de la membrana de fibra hueca, hecha generalmente de polipropileno, y finalmente se recupera en una fase acuosa que se encuentra dentro de la membrana hueca. La impregnación del solvente en la membrana es esencial debido a que la extracción ocurre en la superficie del solvente inmovilizado. Los poros de una membrana polimérica hidrofóbica son rellenados con un líquido orgánico, que se sostiene por capilaridad. El extractante debe tener una polaridad que concuerde con la de la membrana de fibra hueca, para que la inmovilización sea sencilla. Este sistema permite utilizar agitación vigorosa para acelerar la cinética de la extracción. El área de contacto entre la muestra acuosa y el extractante es mayor que cuando se utiliza microextracción de gota simple, favoreciendo el transporte de masa. El uso de membranas huecas permite “proteger” la fase de recuperación y por lo tanto el análisis de muestras con sólidos presentes es posible, por lo que las extracciones son consideradas limpias[9].

### **3.5 Extracción sólido-líquido (ESL).**

A pesar de la gran selectividad y sensibilidad de la instrumentación para análisis químico cuantitativo, comúnmente es necesario un paso preliminar de preparación de la muestra para limpiar o aislar los componentes de interés de la matriz.

En la extracción sólido –líquido (ESL), los solutos son extraídos de una fase líquida a una fase sólida. Comúnmente la fase líquida es una solución acuosa y la fase sólida extractante consiste de una partícula porosa de sílica enlazada a una capa externa orgánica o también puede ser un polímero orgánico. La extracción puede llevarse a cabo en lote, en donde las partículas del sólido extractante son mezcladas con la solución y posteriormente filtradas. En análisis químico es más común utilizar extracción en flujo, en donde la muestra líquida pasa a través del sólido extractante que usualmente se encuentra empaquetado en un tubo. Las sustancias extraídas pueden ser removidas del sólido

eluyéndolo con el disolvente adecuado, también pueden ser removidas por calentamiento o por el paso de un gas acarreador inerte[6].

El uso de la extracción en fase sólida está basado principalmente en inmovilización física o adsorción de ciertos compuestos orgánicos en la superficie de algunos soportes inorgánicos u orgánicos. La selección del compuesto orgánico y del soporte sólido depende del analito de interés. Esta técnica está basada en la repartición del analito entre la muestra y la fase estacionaria.

El mayor atributo de la extracción sólido-líquido es su excelente área de contacto y su fácil manejo. Las ventajas que tiene la extracción sólido-líquido sobre la extracción líquido-líquido son:

1. Más rápida con menos manipulación.
2. Uso de una menor cantidad de solventes orgánicos.
3. Menos requerimientos para la separación.
4. Factores de concentración más altos[6].

El grafeno ha sido utilizado como material sorbente para concentrar y determinar Cr (III) de matrices líquidas[18], otros materiales como la espuma de poliuretano [19] también han sido utilizados, en estos casos, posterior a la absorción del analito en el material, prosigue la elución del mismo.

### **3.6 Extracción de Cr (III) con ácido di(2-etilhexil) fosfórico.**

Diversos autores han estudiado la extracción del cromo mediante la utilización de diferentes reactivos de extracción con disolventes orgánicos. Se ha observado que tanto la cinética como el rendimiento del proceso de extracción varían considerablemente en función del estado de oxidación del cromo. Mientras que el Cr (III) se extrae, en general, lentamente y en poca proporción, el Cr (VI) reacciona rápidamente con los agentes de extracción y se extrae de manera más cuantitativa. Los reactivos de carácter neutro o básico, como las aminas, apenas extraen el Cr(III), mientras que son agentes de extracción efectivos del Cr(VI); los reactivos de carácter iónico extraen, aunque lentamente, el Cr(III), mientras que no extraen el Cr(VI)[20].

El ácido di(2-etilhexil) fosfórico DEHPA es un líquido viscoso, color ámbar de fórmula  $C_{16}H_{35}O_4P$ , su estructura se puede apreciar en la figura 3, el pKa estimado es de 1.47, lo que indica que este compuesto existe principalmente en el medio ambiente como anión[21].

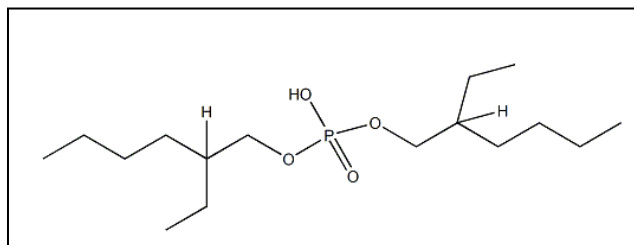


Figura 3. Estructura del DEHPA.

El DEHPA es ampliamente utilizado en procesos hidrometalúrgicos para la separación y cuantificación de diversos metales. Su gran resistencia a la hidrólisis así como su baja solubilidad en agua hace del DEHPA un excelente extractante[22]. La función de un extractante o acarreador es que el complejo o par iónico formado entre el ión metálico y el acarreador es solubilizado en la membrana y facilita el transporte del ión a través de ella[14].

El DEHPA se encuentra dentro de la clasificación de ácidos fosfóricos y ha sido utilizado para la extracción de Pb(II), Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Fe(III), Cu(II) y Cr(III)[14].

### **3.7 Triacetato de celulosa (TAC).**

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante en la naturaleza y es el principal componente de las paredes celulares de las plantas superiores. La celulosa es un polímero lineal compuesto por unidades de anhidroglucosa  $C_6H_{10}O_5$ , unidas en las posiciones 1 y 4 a través de un enlace glucosídico con configuración beta (figura 4), el largo de esta cadena puede variar de 50 a 500 monómeros por lo que una muestra de celulosa contendrá varias moléculas de diferente longitud[23].

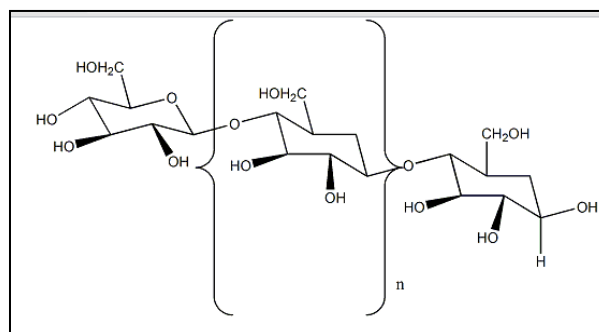


Figura 4. Polímero de celulosa.

Los requerimientos industriales de celulosa son abastecidos por materiales obtenidos de fuentes botánicas. Materia leñosa, semillas, fibras liberianas (lino, cáñamo, yute, etc.), paja, tallos, cáscaras e incluso las plantas marinas son utilizados con este propósito. De éstas, las primeras cuatro son las fuentes comerciales más importantes[23].

Los ésteres de celulosa y en especial los acetatos de celulosa son productos industriales con muchas aplicaciones comerciales bien conocidas como fibra textil, filtros de cigarrillos, membranas de filtración, soporte de películas fotográficas, etc. [24]

El triacetato de celulosa es el producto resultante de la sustitución de todos los grupos hidroxilos en la cadena de celulosa. Un rasgo característico del TAC es su solubilidad en cloroformo y su insolubilidad en un solvente más común como lo es la acetona[23]. El triacetato de celulosa fue obtenido originalmente por Schutzenberger y Naudine en 1865 por reacción de celulosa con ácido acético y anhídrido acético en presencia de ácido sulfúrico[25]. El TAC es un polímero polar con un número de grupos acetilo e hidroxilo que son capaces de formar enlaces altamente orientados[14].

### 3.8 2-Nitrofenil octil ether (NFOE)

Un plastificante es una sustancia que al adicionarla a otra hace que el material resultante sea más suave y flexible. Una definición más precisa, es que es un material que cuando se le agrega a algún polímero provoca un incremento en la flexibilidad y manejabilidad, debido a un decremento en la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) del polímero[1].

Los plastificantes son usualmente compuestos orgánicos que contienen un esqueleto alquílico hidrofóbico con uno o varios grupos polares altamente solvatantes. Los



requerimientos que debe de cumplir un plastificante son, entre otros: tener una buena compatibilidad con la base polimérica, baja volatilidad, baja viscosidad, constante dieléctrica alta, buena resistencia a la migración desde la base del polímero, bajo costo y baja toxicidad[14].

El NFOE tiene como fórmula condensada  $C_{14}H_{21}NO_3$  y una densidad de 1.04 g/mL, su estructura molecular la podemos observar en la figura 5 y es ampliamente utilizado en los estudios que involucran MPIs.

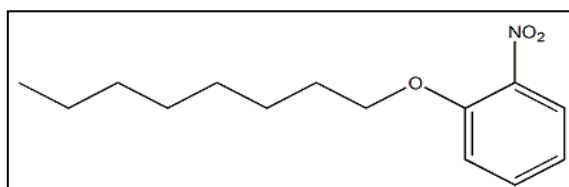


Figura 5. Estructura del -Nitrofenil octil éter (NfOE)

## 3.9 Fundamentos Quimiométricos.

### 3.9.1 Espectroscopía de IR.

La espectroscopía de IR es una de las técnicas más versátiles y útiles para la caracterización cuantitativa y cualitativa de muchos materiales encontrados en su estado sólido, líquido o gaseoso. El fundamento de la espectrometría IR se encuentra en los movimientos vibracionales de los átomos en las moléculas. Las frecuencias de estas vibraciones caen en la región del espectro de infrarrojo, que va desde  $14000$  a  $20\text{cm}^{-1}$ [26].

Cuando una muestra es irradiada con energía IR, esa energía coincidirá con las frecuencias vibracionales de los grupos funcionales de la molécula. Cuando estos movimientos vibracionales incluyen un cambio en el momento dipolar de la molécula, ocurre la absorción en IR. El patrón de absorción de la molécula, el espectro de IR, es generalmente único para un compuesto en particular[26].

Debido a que la intensidad en el espectro de absorbancia es directamente proporcional a la cantidad de la muestra presente, los espectros de IR pueden ser utilizados para realizar determinaciones cuantitativas de la cantidad de los componentes en una muestra[26].

Aunque el espectro infrarrojo se extiende desde 10 a 14 300  $\text{cm}^{-1}$ , desde un punto de vista funcional se divide en tres zonas: IR lejano, donde se producen las absorciones debidas a cambios rotacionales ( $400\text{-}4\text{ cm}^{-1}$ ), el IR medio (IRM o simplemente, IR), donde tienen lugar las vibraciones fundamentales ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ) y el IR cercano (IRC), donde se producen absorciones debidas a sobretonos y combinaciones de las bandas fundamentales ( $14000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ )[27, 28].

Comparado con métodos analíticos convencionales, la espectroscopía de IR cercano, (EIRC) es de rápida respuesta, amigable con el medio ambiente y económicamente viable para análisis complejos[29]. Además de su utilización para análisis cualitativo y cuantitativo de materia orgánica en el área de agricultura, comida, textiles, petroquímica y farmacéutica, esta técnica ha sido recientemente utilizada para analizar cuantitativamente metales como Pb, Cu, Ni, Mn, Zn, Cr, Cd, Co, etc. en sedimentos y muestras acuosas[30].

Generalmente la flexibilidad del EIRC en las determinaciones cuantitativas de metales traza se debe a que se realiza de manera indirecta de dos formas diferentes, ya sea determinación cuantitativa de los compuestos orgánicos combinados con el ión metálico o por materia orgánica cuya concentración es proporcional al ión metálico[30].

### **3.9.2 Análisis Multicomponente.**

Algunos términos que cabe aclarar para poder referirnos al análisis multicomponente son: *componente*, es cualquier especie química presente en la muestra; *analito* o *analitos* son las especies químicas en cuya concentración o concentraciones estamos interesados; e *interferente*, se refiere a las especies químicas que están presentes en la muestra y cuya concentración no es de nuestro interés; son llamados así debido a que su espectro puede interferir con el espectro de el o los analitos [28].

La necesidad de realizar análisis de multicomponentes surge cuando se debe determinar la concentración de una o más especies en presencia de uno o más interferentes. Existen diferentes maneras de tratar un problema multicomponente, el método a elegir depende de la complejidad del espectro, de la precisión y rapidez del análisis deseado.

La calibración multivariada clásica, representa la transición del análisis de una sola especie a partir de una variable dependiente a m número de variables dependientes que

pueden ser por ejemplo, longitudes de onda o sensores que pueden ser incluidos de manera simultánea en el modelo de calibración. Es posible determinar una cantidad  $n \geq 1$  especies en el sistema analítico[31].

En análisis multicomponente se requiere de la medición de muchas absorbancias para construir más ecuaciones que resolver para múltiples analitos. Existen cientos de longitudes de onda en el espectro donde uno o más componentes absorben. En teoría cualquier subconjunto de absorbancias podría ser utilizado para construir un sistema de ecuaciones para realizar una calibración. Utilizar varias absorbancias en una calibración, proporciona un efecto promedio que puede reducir el ruido en la señal para la calibración[28].

### **3.9.3 Descomposición en componentes principales (DCP).**

Al utilizar métodos espectroscópicos se obtienen respuestas de cada muestra para cientos o miles de variables, en este caso longitudes de onda. La matriz,  $\mathbf{R}_{I \times J}$  ( $I$  filas por  $J$  columnas) representa las respuestas de  $I$  muestras analizadas a  $J$  longitudes de onda diferentes. El elevado número de variables  $J$  que caracterizan cada muestra impide un análisis y representación gráfica sencillos de las muestras[27].

En este caso, el método de descomposición en componentes principales es muy útil, porque permite representar la variabilidad presente en  $\mathbf{R}$ , en unos pocos factores (o componentes principales) que son combinaciones lineales de las variables originales. El análisis en componentes principales proporciona una aproximación a la matriz  $\mathbf{R}$  como un producto de dos matrices: la matriz de *scores*,  $\mathbf{T}$  y la matriz de *loadings*,  $\mathbf{P}$ , que capturan la estructura de los datos de  $\mathbf{R}$ . Los *scores* capturan la estructura de las filas o lo que es lo mismo, las relaciones entre objetos (muestras) y los *loadings* retienen la relación existente entre las variables[27]. En la figura 6 podemos observar una representación de lo antes mencionado.

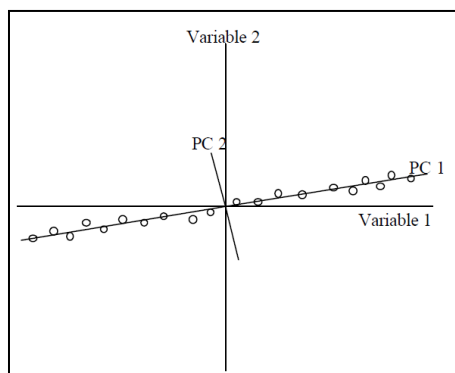


Figura 6. Representación gráfica de la descomposición en componentes principales de un conjunto de muestras definidas por dos únicas variables [27].

### 3.9.4 Regresión por Cuadrados Mínimos Parciales (RCMP).

La regresión por mínimos cuadrados parciales (Partial Least Squares, PLS) fue desarrollado por H. Wold en 1975 y hoy es un método quimiométrico ampliamente utilizado para realizar análisis cuantitativo. Resulta especialmente útil para el estudio de relaciones complejas entre grandes cantidades de variables que presentan colinearidad.

El objetivo del análisis químico es encontrar la relación entre una concentración conocida y una propiedad que se pueda medir, utilizando un set de muestras llamado set de calibración, de tal manera que la función encontrada para el set de calibración, funcione para futuras muestras, permitiendo estimar la concentración a partir de la propiedad medida[32].

Para calcular estas ecuaciones se colectan muestras con propiedades fisicoquímicas lo más cercana posible a las futuras muestras que pretendemos evaluar. Determinada la propiedad de interés por métodos de referencia establecidos, este conjunto de muestra compone el *set* de calibración.

La idea básica es enfocarse solamente en la variación sistemática de  $x$  que se relaciona con  $y$ . RCMP maximiza la covarianza entre los datos espectrales y la propiedad que será modelada[33].

La diferencia del RCMP1 con otros métodos de regresión multivariantes previamente utilizados, por ejemplo RCP (*Regresión por Componentes Principales*), es que se intenta que los primeros componentes contengan la mayor información posible para la predicción de la matriz  $\mathbf{Y}$ . Para ello, durante la etapa de calibración, el algoritmo RCMP utiliza tanto la información contenida en la matriz de datos  $\mathbf{X}$  (*p. ej.* datos espectrofotométricos) como la

información contenida en la matriz de la propiedad a determinar, matriz  $Y$  (*p. ej.* concentraciones), obteniéndose unas variables auxiliares llamadas variables latentes, factores o componentes que tienen gran parecido a los componentes principales que se hallan a partir de una DCP. La ecuación multivariable obtenida de este modo se utiliza para predecir la propiedad de interés en futuras muestras a partir de su espectro IRC.

Se supone que existen  $q$  variables dependientes  $Y_1, \dots, Y_q$  de  $p$  variables independientes  $X_1, \dots, X_p$ . Se dispone de  $n$  número de observaciones y se desea ajustar un modelo de regresión. Los datos se resumen en forma matricial:  $Y_{n \times q}$  y  $X_{n \times p}$ , respectivamente[34].

La idea básica es hallar una descomposición en factores latentes  $T$  tal que:

$$Y = TQ' + F$$

$$X = TP' + E$$

Donde  $T$  es una matriz de  $n \times c$ , que contiene las componentes latentes de las  $n$  observaciones. Por su parte,  $P$ , de  $p \times c$ , y  $Q$ , de  $q \times c$ , son matrices de coeficientes.  $E$  y  $F$ , de dimensiones  $n \times p$  y  $n \times q$ , respectivamente, son matrices de errores aleatorios.

RCMP es un método para construir una matriz  $T$  que sea una transformación lineal de  $X$ :

$$T = XW$$

Una vez obtenida, esta transformación se utiliza en la regresión en lugar de la matriz original. Finalmente, el modelo se expresa en las variables originales haciendo la transformación “inversa”. Esto es:

$$Q' = (T'T)^{-1} T'Y$$

que no es más que la matriz de coeficientes para el modelo transformado. Al multiplicar  $Q'$  por  $T$ , se obtiene la matriz de los coeficientes asociados a las variables originales:

$$B = WQ'$$

### 3.9.5 Criterios de selección de modelos en regresión multivariable.

Cualquier modelo matemático de predicción sirve siempre y cuando se defina alguna medida para determinar el grado de funcionamiento de éste. Para los modelos basados en regresión, los residuales o error de predicción,  $e_i$ , son usualmente utilizados para dicho fin. Éstos quedan definidos por:

$$e_i = y_i - \hat{y}_i$$

en donde  $y_i$  es el valor experimental (real) de la respuesta e  $\hat{y}_i$  es el valor predicho por el modelo para esa respuesta en el objeto  $i$ -ésimo. Uno de los objetivos principales a alcanzar en la verificación del funcionamiento del modelo es el de la elección de un modelo adecuado. Entre más complejo (extenso) sea un modelo, será más capaz de ajustar a los datos experimentales, de tal forma que el error de predicción de la calibración en general decrece con el incremento en la complejidad del modelo. Es evidente que un modelo así no es necesariamente útil para prever el comportamiento de nuevos casos (muestras) debido a que muy probablemente se encuentra sobre-ajustado. Esto significa que el modelo está bien adaptado a los datos de calibración, pero no posee suficiente generalización para adaptarse a casos nuevos. Así mismo, el error de predicción para nuevos casos muestra un mínimo para un grado de complejidad media del modelo, puesto que dichos errores también tienden a aumentar para modelos con complejidad baja (modelo bajo-ajustado) (Figura 7).

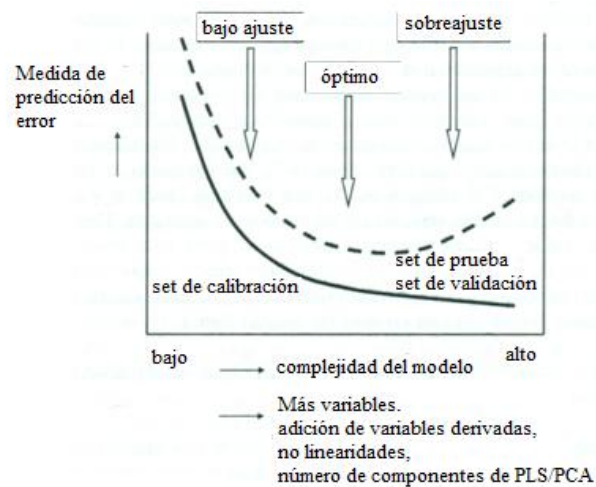


Figura 7. Grado de complejidad de un modelo versus el error de predicción para las muestras de calibrado y de prueba del modelo [36].

Se puede decir que la complejidad de un modelo aumenta a medida que:

- a) Se incrementa el número de variables bajo estudio.
- b) Se utilizan derivadas de las variables (funciones no lineales de las variables originales).
- c) Se adicionan no-linealidades.
- d) Se incrementa el número de componentes (factores o variables latentes).

La determinación del grado de complejidad del modelo es generalmente controlada por el número de componentes RCMP. Éste suele ser elegido a través de un proceso de

optimización en donde se estudia alguna medida de predicción del error en función del número de componentes. Determinar el modelo adecuado se referirá así a la selección del modelo que presente menor valor de este error con un mínimo de componentes dentro de cierto margen de variabilidad previamente acotado.

La desviación estándar de predicción (DEP) es muy comúnmente utilizada como medida de la distribución de los errores de predicción y queda definida por:

$$DEP = \sqrt{\frac{1}{z-1} \sum_{i=1}^z (y_i - \hat{y}_i - bias)^2}$$

Con

$$bias = \frac{1}{z} \sum_{i=1}^z (y_i - \hat{y}_i)$$

en donde  $z$  es el número de predicciones. El acrónimo DEP sin ningún subíndice es mayoritariamente utilizado para los errores de predicción determinados en muestras de prueba, no utilizadas en la calibración, y a veces se le representa por  $DEP_{TEST}$ . Si las ecuaciones anteriores se utilizan para los datos de calibración, el estadístico se denomina EEC (error estándar de calibración). Los valores de EEC son usualmente muy optimistas en cuanto a su capacidad de estimación del error asociado a nuevos casos, por lo que se prefiere el estadístico DEP durante la etapa de selección del modelo.

Otro punto importante en la determinación del funcionamiento del modelo lo constituye la identificación de datos anómalos. Éstos son definidos como datos que se encuentran excepcionalmente lejos con respecto al centro de la estructura de covarianza subyacente a dichos datos. En la figura 8 se muestran elipses que denotan distancias de Mahalanobis, una forma de determinar cercanía, con valores de 1, 2 y 3. Claramente conforme un dato presenta una distancia mayor no sigue el patrón de covarianza adyacente al conjunto de los demás datos y se le considera un anómalo.

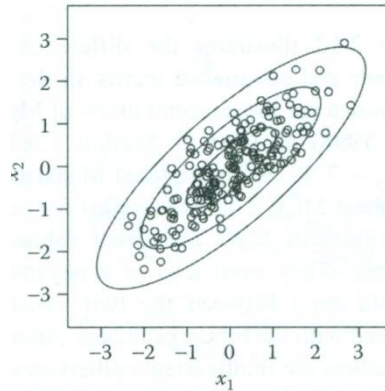


Figura 8. Distancias de Mahalanobis en valores de 1, 2 y 3 subyacentes a una estructura de covarianza de datos.

Una forma de identificación de datos anómalos consiste en el estudio de los residuales estandarizados en función del apalancamiento (leverage). El apalancamiento,  $h_i$ , de la  $i$ -ésima muestra de calibración es una medida de distanciamiento de la muestra  $i$  con respecto a las  $n-1$  muestras restantes. Algunos autores (Martens H y Naes T.) [35] recomiendan que puntos que muestren un apalancamiento excedente a  $3k/n$  ( $n$  es el número de puntos de calibración y  $k$  el número de variables latentes) y que muestren valores de residuales estandarizados muy grandes deben ser fuertemente escrutinados como posibles anómalos. La presencia de datos anómalos tiene un efecto muy significativo en el modelo de regresión e infiere, por tanto, en la capacidad de predicción del modelo; de ahí la necesidad de descartar dichos datos cuando llegan a presentarse[36].



## **4 Objetivo General.**

Comparar los diferentes sistemas de transporte de Cr (III) que involucran el uso de una membrana polimérica, utilizando como extractante el DEHPA, para de acuerdo a las características encontradas, proponer un método de preconcentración de Cr(III) en muestras acuosas que permita cuantificar concentraciones menores de este elemento que las que están establecidas como límite permitido de cromo en agua potable de acuerdo a la Organización Mundial de la Salud OMS y a la norma NOM-127-SSA1-1994, "Salud ambiental, agua para uso y consumo humano - límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización".

### **4.1 Objetivos específicos.**

- Estudiar diferentes métodos de inmovilización de la fase extractante en distintos dispositivos como MLS, MLS-FH, MPIs, o EFS.
- Optimizar las condiciones químicas de la sorción o el transporte para tener una preconcentración favorable del analito.
- Utilizar la calibración mono o multicomponente como vehículo de determinación de las concentraciones de Cr (III) en muestras acuosas sintéticas.
- Evaluar la posible aplicación del método desarrollado al análisis de muestras ambientales.

## **5 Hipótesis.**

Dado que las membranas líquidas soportadas han sido utilizadas previamente para la preconcentración de diferentes especies, es posible implementar un método de preconcentración basado en un dispositivo de este tipo que utilice un extractante selectivo para Cr (III), como lo es el DEHPA, que mediante calibración mono o multicomponente permita la determinación de este metal en aguas para dar cumplimiento a la norma NOM 127-SSA1-1994.

## 6 Procedimiento experimental.

El desarrollo experimental fue llevado a cabo en cinco etapas: extracción líquido-líquido, membranas líquidas soportadas, membranas de fibra hueca, membranas poliméricas de inclusión y la última utilizando SPE con películas poliméricas y espectrometría IR como método de cuantificación. El extractante utilizado fue el DEHPA (Aldrich Chemical Company) para cada uno de los sistemas estudiados; sin embargo, en un inicio también se consideró utilizar ácido dinonilnaftalensulfónico, DNNSA (Aldrich Chemical Company, 50%).

Las cuantificaciones se realizaron utilizando los siguientes equipos: espectrómetro de absorción atómica de flama Perkin Elmer 3100, un espectrómetro ICP Thermo Scientific, iCAP6000 Series y un espectrómetro IR Perkin Elmer SpectrumGX. El equipo adicional utilizado fue un pHmetro Corning 440, una balanza analítica Startorious CP225D y un agitador Wrist Action™ modelo 75 con 10 velocidades.

Para proponer el método de cuantificación se planteó como propósito inicial que el método fuera desarrollado para cuantificar Cr(III) en agua con pH cercano a 7, por lo que las soluciones de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Sigma-Aldrich, 99%) preparadas fueron amortiguadas utilizando un amortiguador de pH de tris(hidroximetil) aminometano (Aldrich Chemical Company, 99.8%) 0.01M pH 6.9, posteriormente se utilizó un amortiguador de pH 4.3 de ácido acético (Aldrich,  $d=1.05\text{g/mL}$ )/acetato de sodio (Aldrich, 99%).

### 6.1 Extracción líquido-líquido.

El método de preconcentración que se plantea requiere de la utilización de un extractante por lo que de acuerdo a la literatura consultada[14, 31-38] se escogieron al DNNSA y al DEHPA para ser utilizados; sin embargo, ambos emulsionan cuando son utilizados a pH 7, por lo cual se trabajaron con mezclas sinérgicas para encontrar al extractante apropiado para nuestro estudio.

La extracción líquido-líquido consistió en utilizar embudos de separación de vidrio de 50mL en donde se adicionó 15mL de solución alimentadora de Cr (III) preparada a partir de la sal  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$  pH 6.9 y 10mL de la fase orgánica. Después de agitar vigorosamente, se apartó la fase acuosa y a la fase orgánica se le hizo una re-extracción con 10mL de solución aceptora 1 M de HCl (Sigma Aldrich, 37%). Se determinó la cantidad de Cr (III) extraída de la solución alimentadora y la recuperada en la solución de recobro utilizando como método de cuantificación un espectrómetro de absorción atómica de flama.

Además de DEHPA y DNNSA se utilizó Dibutil Butilfosfonato (DBBP, Albrigh and Wilson), tris(2-butoxietil) fosfato (TBEP, Albrigh and Wilson) y Tri-n-Butil fosfato (TBP, Albrigh and Wilson) para hacer las mezclas que conformaron la fase orgánica. Las mezclas evaluadas fueron las siguientes DNNSA-TBP, DNNSA- DBBP, DNNSA-TBEP, DEHPA-TBP, DEHPA-DBBP, DEHPA-TBEP y DEHPA-DNNSA.

La lámpara de Cr fue utilizada con una longitud de onda de  $\lambda=359.4\text{nm}$  y una rendija de 0.7nm, la flama amarilla de aire-acetileno con un tiempo de integración de 0.5 segundos y tres repeticiones por muestra leída. La curva de cuantificación utilizada fue construida en un intervalo de concentraciones de  $1.92 \times 10^{-5}$  a  $1.34 \times 10^4\text{M}$  de Cr (III) amortiguado a pH 6.9 o pH 4 según fuera el caso.

## **6.2 Membranas líquidas soportadas de fibra hueca (MLS-FH).**

Una vez que se decidió el extractante con el cual se trabajaría, se utilizaron membranas huecas modelo Accurel® PP Q3/2 de polipropileno, con 200  $\mu\text{m}$  de grosor y 600  $\mu\text{m}$  de diámetro interno (Membrana GmbH), para montar el sistema de preconcentración. El procedimiento general consiste en rellenar las membranas con solución de recobro (HCl 2M) utilizando una jeringa y sellando ambos extremos de la membrana con calor. Una vez selladas son sumergidas en una solución de DEHPA: DBBP por aproximadamente un minuto, transcurrido este tiempo, se sacuden para eliminar el exceso y posteriormente la membrana se introduce en un frasco de vidrio que contiene 5mL de solución alimentadora de Cr (III) en buffer de acetatos 0.01 M, pH 4.3 y se mantiene en agitación utilizando una barra y parrilla de agitación. Una vez transcurrido el tiempo establecido (de 0.5-5 horas dependiendo el experimento), la membrana se retira del frasco y se recupera la solución de

recobro HCl 2 M (ahora con Cr(III)) cortando los extremos y haciendo pasar aire por uno de ellos con ayuda de la jeringa para desplazar la solución y recuperarla en un vial; se calcula el volumen de la solución por diferencia de peso entre el vial lleno y vacío, lo recuperado se diluye con agua destilada hasta tener 1mL de volumen final. La determinación de Cr (III) en las soluciones de alimentación final y de recuperación se realizó por FAAES.

La longitud de la membrana se eligió realizando el experimento como fue descrito pero evaluando tres longitudes: 3, 5 y 7 cm.

La velocidad de agitación fue evaluada utilizando una parrilla de agitación marca Ika Werke que cuenta con 10 velocidades.

En la figura 9 se puede observar el sistema ya en funcionamiento, la membrana que contiene a la solución aceptora, impregnada y sellada, se encuentra sumergida en la solución alimentadora y sometida a agitación.

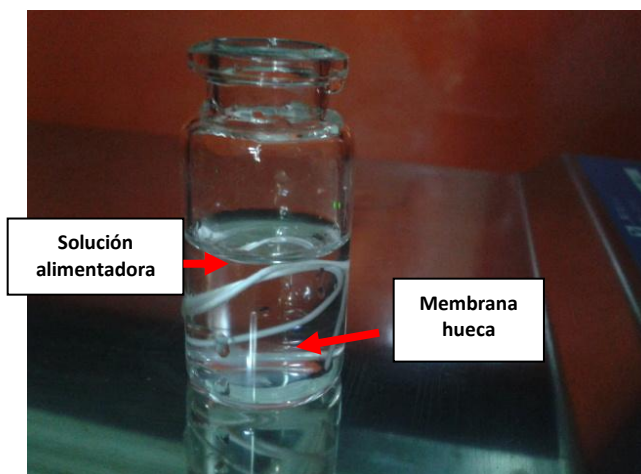


Figura 9. Membrana hueca con solución de recobro en solución de alimentación.

Para optimizar este sistema, se recurrió a realizar un diseño de experimentos utilizando el programa Statgraphics, en donde se asignaron valores altos y bajos a los siguientes parámetros: velocidad de agitación, concentración de solución de recuperación, relación DEHPA/DBBP y tiempo de agitación.

### 6.3 Membranas líquidas soportadas (MLS).

Los experimentos se realizaron en una celda de acrílico que consta de dos compartimentos de 200ml cada uno, en donde se colocan cada una de las soluciones (de alimentación y de recobro). Entre cada uno de estos compartimentos se encuentra una ventana donde se soporta la membrana. La agitación se realiza de manera mecánica mediante dos motores que se encuentran en la parte superior (figura 10).

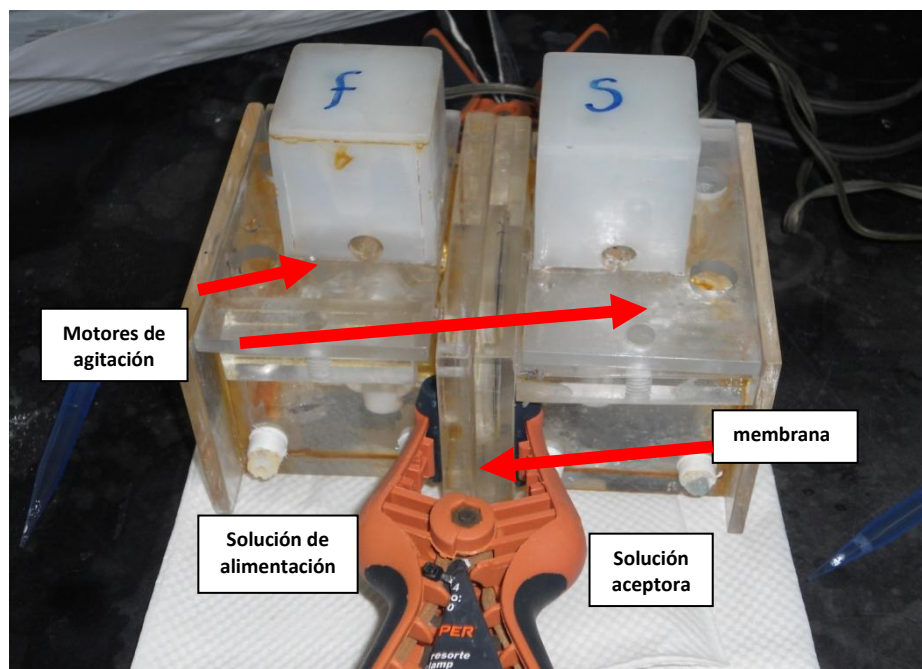


Figura 10. Celda de agitación mecánica con membrana líquida soportada.

Como primer paso, se impregnó una membrana polimérica Durapore® de 0.22  $\mu\text{m}$  marca MILLIPORE con DEHPA/DBBP 1:1 por 1 minuto y fue colocada en el dispositivo. Los compartimentos se unieron utilizando un par de pinzas que hacen presión para evitar que se fuguen las soluciones y finalmente cada uno fue llenado con las soluciones correspondientes. Una vez preparado el sistema, se somete a agitación durante 5 horas y se toman alícuotas de 1mL cada 30 minutos de cada una de las soluciones; éstas posteriormente serán utilizadas para cuantificar el Cr (III) presente en ellas por FAAES con las especificaciones mencionadas en el apartado anterior.

## 6.4 Membranas Poliméricas de Inclusión (MPIs).

Se decidió utilizar este tipo de membranas para eliminar el problema de homogeneidad en la impregnación del extractante. Para trabajar con ellas lo primero fue sintetizarlas pesando 0.06 g de triacetato de celulosa TAC (Aldrich Chemical Company), 0.06 g de 2-Nitrofenil octil ether NFOE (Aldrich, 99%), 0.03 g de DEHPA (Aldrich Chemical Company) y agregando 3mL de diclorometano (J.T. Baker, 99.99%). La solución se dejó en agitación por una hora y finalmente fue trasvasada a una caja petri, tapada y dejada en reposo durante un día para que se evapore el diclorometano. Una vez sucedido esto, la membrana se desprende de la caja para utilizarse para la extracción. La membrana es colocada entre dos discos de politetrafluoroetileno (PTFE) con un diámetro de 11.5 cm y un grosor de 8 mm, que en sus caras tienen trazados surcos para el paso de líquido (profundidad 0.25 mm, ancho 1.5 mm y 250 mm de longitud) con un volumen total de aproximadamente 0.95mL por lado. Estos discos son sujetados utilizando dos discos adicionales de aluminio los cuales son fijados utilizando tornillos. Las soluciones son transportadas a través del sistema utilizando 2 bombas peristálticas Minipuls 3 Gibson con un flujo aproximado de 1mL/min. De un lado de la membrana circula la solución alimentadora (Cr (III) en amortiguador de pH de acetatos 0.01 M, pH 4.3) y por el otro la solución de recobro de HCl 1 M (figura 11), de tal manera que el Cr (III) primero entra a la membrana al unirse al DEHPA y posteriormente sale de ella al intercambiarse por  $H^+$  de la solución de recobro. El contenido de Cr (III) en ambas soluciones se determinó por espectrometría de absorción atómica.



Figura 11. Sistema en flujo utilizando MPI's.

## 6.5 Películas Poliméricas (PP's)/espectrometría IR.

La síntesis de la película polimérica es realizada de igual manera que en el apartado anterior (6.4). Una vez que se desprende, se pesa y se sumerge en 40mL de solución alimentadora de Cr (III) que se encuentra contenida en un tubo para centrífuga de 50mL. El tubo con la membrana y la solución es sometido a agitación durante 1hr utilizando la velocidad 5, en un agitador Wrist Action™ modelo 75 con 10 velocidades (figura 12). Transcurrido el tiempo de agitación la membrana es retirada del tubo. La concentración de la solución de alimentación fue analizada al inicio y al final del experimento utilizando un EEA-PAI (Thermo), para lo cual se construyó una curva de calibración con un intervalo de concentraciones que van desde  $9.62 \times 10^{-8}$  hasta  $4.81 \times 10^{-6}$ M de Cr(III) en buffer de acetatos 0.01 M pH 4.3. Las líneas de detección utilizadas en el EEA-PAI fueron las siguientes 2677, 2835, 2843, 3578 y 3593nm.



Figura 12. Muestras con la película polimérica en agitación.

Las membranas fueron analizadas por espectroscopía de IR en un intervalo de frecuencia de  $720-370 \text{ cm}^{-1}$ . Los espectros obtenidos de cada una de las membranas fueron utilizados para crear una curva de calibración utilizando el programa Spectrum Quant+ de Perkin Elmer.

Para validar el método se utilizaron 3 tipos de muestras: agua proveniente de la llave del laboratorio 113 ubicado en el sótano de Posgrado, en el edificio B de la Facultad de química, agua de una botella Bonafont de 1 L (caducidad 5/jun/14 D2 06:56 L157) y agua



del embarcadero de Cuemanco; esta última antes de su utilización fue filtrada 3 veces para eliminar toda la materia que se encontraba flotando o dispersa.

Las tres muestras fueron dopadas con diferentes cantidades de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  y amortiguadas a pH 4.3. Estas soluciones fueron utilizadas según el protocolo antes descrito y una vez que se retiraron la PP's de la solución acuosa tras la extracción después del tiempo de agitación establecido, se obtuvo su espectro de infrarrojo que fue utilizado para relacionarlo con la curva de calibración obtenida para determinar la concentración de la muestra.

La concentración inicial y final de cada una de las muestras dopadas fue determinada utilizando el EEA-PAI.

## 7 Resultados y discusión.

### 7.1 Extracción líquido-líquido.

El primer sistema a estudiar fue la extracción líquido- líquido, en donde utilizando un compuesto orgánico elegido de acuerdo a la literatura consultada (DEHPA y DNNSA) se extrae el Cr (III) de la solución acuosa, estos compuestos suelen formar una tercera fase o una emulsión dificultando la extracción debido a que no se restablecen las fases originales para su correcta separación, por lo que es usual utilizar un modificador para evitar este fenómeno; adicionalmente el incluir estos compuestos puede aumentar la solubilidad del complejo metal-extractante formado [13, 20, 43] y mejorar la extracción. Este fenómeno es conocido como sinergismo, representado por:

$$D_{1,2} = D_1 + D_2 + \Delta D$$

donde  $D_{1,2}$  es el cociente de distribución del metal con la mezcla sinérgica, extractante 1+ extractante 2;  $D_n$  es el cociente de distribución del metal con el extractante donde n en este caso es 1 ó 2 y  $\Delta D$  indica el incremento que se tiene del cociente de distribución al emplear la mezcla sinérgica (M). Por tanto, si se tiene una modificación en la distribución de una especie en fase orgánica respecto a la sumatoria de los coeficientes de distribución que se presentan con los extractantes de manera individual, se tiene la extracción sinérgica de la mezcla sinérgica (M). Dependiendo del valor de  $\Delta D_M$  se tendrá un sistema con menor o mayor sinergismo.[44]

Con este objetivo se agregaron los siguientes modificadores: DBBP<sup>(1)</sup>, TBEP<sup>(2)</sup> y TBP<sup>(3)</sup>, mismos que de acuerdo a Almeida et al. han sido previamente utilizados, presentando cualidades de modificador y en ocasiones de acarreador o extractante [13]. Se registraron las absorbancias de la solución acuosa recuperada tras la extracción (solución alimentadora) y tras la re-extracción (solución receptora). El objetivo de este primer ensayo fue demostrar, de manera semicuantitativa, que los sistemas propuestos pueden ser utilizados para la extracción de Cr (III) al no presentar la formación de la emulsión. En la tabla 4 podemos observar los resultados correspondientes a esta sección experimental.

- (1) Dibutil Butil Fosfato.
- (2) Tris (2-butoxietil) fosfato.
- (3) Tri n-butyl fosfato.

Mezcla	Observación	Abs. Solución de alimentación final	Abs. Solución aceptora
DNNSA-TBP	Emulsiona		
DNNSA-DBBP	Emulsiona		
DNNSA-TBEP	Emulsiona		
DEHPA-TBP		0.032	0.033
DEHPA-DBBP		0.012	0.039
DEHPA-TBEP		0.027	0.032
DEHPA-DNNSA	Emulsiona		

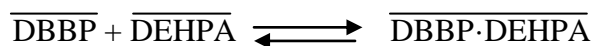
Tabla 4. Extracción líquido-líquido usando mezclas sinérgicas.

De las mezclas utilizadas solamente 3 resultaron útiles DEHPA-TBP, DEHPA-DBBP y DEHPA-TBEP, ya que las que contenían DNNSA emulsionaban al ponerlas en contacto con la fase acuosa, de manera que no fue posible una extracción con estas fases orgánicas. Un resultado en donde la absorbancia de la solución de alimentación es mínimo, indica que todo o al menos la mayoría del cromo presente en la solución inicial fue extraído de ésta y que la absorbancia de la solución receptora tenga una absorbancia cercana a la registrada por solución de alimentación inicialmente ( $abs_{inicial} = 0.113$ ) indica que el Cr que se encontraba inicialmente fue recuperado por completo o en su mayoría tras la reextracción. En este primer análisis cualitativo se despreciaron cambios de absorbancia debidos a la matriz de alimentación o aceptora.

Debido a que esto fue un análisis semicuantitativo, los resultados están reportados en absorbancia, la cual está directamente relacionada con la concentración del analito en la muestra según la ley de Lambert y Beer.

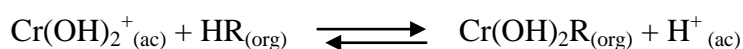
Según los resultados, podemos decir que el par formado por DEHPA-DBBP es el que aparentemente muestra una mejor capacidad de extracción del Cr (III) de la solución acuosa a la orgánica y que a su vez la re-extracción es la más eficiente; los valores de absorbancia registrados para los tres pares en la re-extracción son muy similares, sin embargo la absorbancia de la solución de alimentación al final, es la menor de los tres pares analizados.

El fenómeno de sinergismo con el DBBP y el DEHPA fue estudiado con anterioridad por un miembro del equipo de trabajo, reportando que este fenómeno es debido a la formación del aducto entre el DBBP y el DEHPA, respondiendo al siguiente equilibrio químico:



con una constante de formación de 1.249 [44]; en dicho caso el sistema fue utilizado para la recuperación de arsénico; sin embargo, el trabajo demostró que la formación del aducto es anterior a la formación del complejo metal-ligante.

El mecanismo de extracción utilizando únicamente el DEHPA ha sido reportado como:



de acuerdo al modelo propuesto por De Juan et al. [14] en donde observamos la distribución del analito en la fase acuosa en forma de hidróxido y en la fase orgánica formando el complejo metal-ligante.

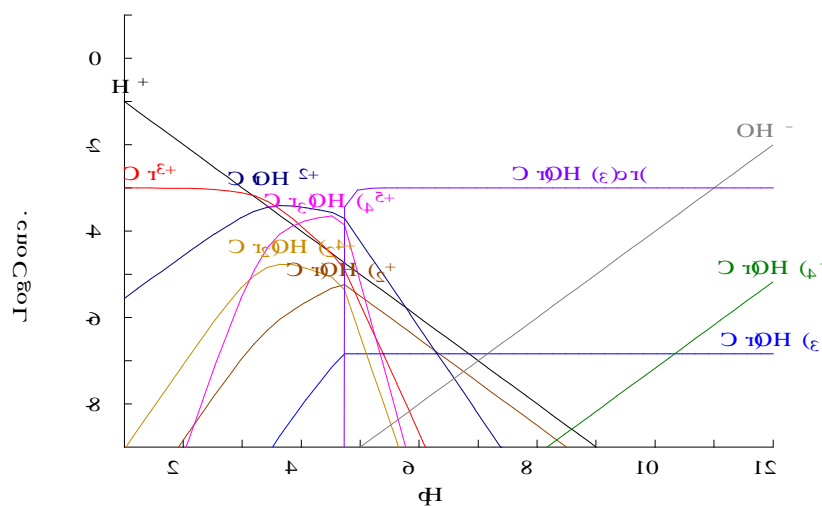


Figura 13. Diagrama de distribución de especies para el Cr (III) en solución acuosa ( $[\text{Cr}^{3+}]_{\text{Tot}} = 0.001\text{M}$ ).

Considerando el diagrama de distribución de especies para el Cr (III) a diferentes valores de pH (figura 13) es evidente que la especie que está involucrada en este procedimiento es  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , ya que es la que predomina a pH 7 y por otro lado debido a que

el DBBP también tiene cualidades extractantes el sistema funciona de manera diferente a la ya reportada.

## **7.2 Membranas líquidas soportadas de fibra de hueca (MLS-FH).**

El par constituido por DEHPA/DBBP fue utilizado en un sistema de MLS-FH, donde se llena con solución aceptora (HCl) la membrana polimérica y una vez que es sellada para que ésta no se salga de la membrana, es impregnada con el extractante; la metodología que se siguió fue de acuerdo al trabajo previo de un integrante del laboratorio donde se desarrolló este trabajo.[44]

Para realizar este estudio el contenedor de la solución alimentadora era de menor capacidad a los utilizados anteriormente, por lo que como primer paso se evaluó la longitud adecuada para trabajar con los frascos y el volumen que se fijó para realizar la extracción (5mL); la longitud elegida fue de 10 cm ya que de esta manera se permitía manipular de manera apropiada tanto el llenado de la membrana, como la colocación del dispositivo en el contenedor.

El régimen de agotamiento del sistema utilizado fue de depleción total, en donde las características de la muestra (concentración de analito principalmente) son modificadas de tal manera que se obtenga un procesos de extracción óptimo y cuantitativo; por lo que las soluciones utilizadas para este estudio tuvieron las siguientes características: la solución de alimentación fue preparada en una solución amortiguadora 0.1M  $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$  pH4.3, ya que consideramos que de acuerdo a la bibliografía y al objetivo del trabajo, sería un pH más apropiado, ya que es el valor en el cual se ha demostrado que la extracción es óptima [14, 31-38]; una concentración de Cr(III) de aproximadamente 5 mg/L ( $9.62 \times 10^{-5}M$ ) por practicidad en la medición de las muestras por FAAES; la solución aceptora fue una solución de HCl 2M. A diferencia de los estudios previos, la concentración de ácido en la solución aceptora fue mayor, ya que de acuerdo al volumen ingresado, se necesitaba hacer una dilución para aumentar el volumen y que fuera suficiente para una determinación por FAAES, de tal manera que la concentración inicial podía ser mayor a 1M de HCl como en los diferentes casos reportados en la literatura donde se llegaron a utilizar concentraciones de hasta 4 M. El estudio preliminar realizado consistió

en medir la concentración de la solución de alimentación antes y después de realizarse la extracción, así como determinar la concentración de la solución aceptora después de llevar a un volumen final de 0.5mL, el dispositivo se sometió a agitación durante 3 hrs. utilizando la velocidad 5 del agitador. Se realizaron varias series de triplicados para evaluar la reproducibilidad del método.

	Réplica	Concentración solución alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	Concentración solución aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )
Serie 1	A	2.89	15.84
	B	2.64	3.21
	C	2.28	1.45
Serie 2	A	2.28	17.75
	B	2.02	19.30
	C	2.02	31.16

Tabla 5. Resultados de la serie 1 y 2 para la extracción de Cr (III) utilizando DEHPA/DBBP en un sistema MLS/FH. Promedio serie 1 de la solución aceptora  $6.83 \times 10^{-5}M$ , promedio de la solución aceptora serie 2  $2.27 \times 10^{-4}M$ .

Los resultados de la serie 1 y 2, demuestran que la cantidad extraída en cada una de las réplicas es muy similar, pero también resulta evidente la poca reproducibilidad en cuanto a la re-extracción, los promedios y desviaciones estándar de las concentraciones que presentan las soluciones receptoras son muy grandes y diferentes entre sí; sin embargo, al analizar el procedimiento completo para encontrar la razón por la cual esto sucedía, se notó el gran impacto que tiene el volumen introducido en la membrana: en la serie 1 fue de  $0.0033 \pm 0.003mL$  y para la serie 2 de  $0.0445 \pm 0.038mL$ .

Una serie más, en donde el promedio del volumen inyectado fue de  $0.0124 \pm 0.002mL$ , mostró los siguientes resultados (tabla 6) en donde la desviación estándar obtenida de la concentración de la solución aceptora, no fue tan grande como en los resultados anteriores.

Réplica	Concentración solución alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	Concentración solución aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )
A	1.71	24.61
B	2.54	21.23
C	1.40	19.12

Tabla 6. Resultados de los experimentos para la extracción de Cr (III) utilizando DEHPA/DBBP en un sistema MLS-FH.

Una vez que se estableció el procedimiento apropiado para realizar el experimento, se procedió a la optimización del método desarrollando un diseño de experimentos utilizando

el programa Statgraphics, donde se usó un modelo  $2^n$  donde  $n=4$  variables a evaluar; a cada una de ellas se le asignó un valor alto y uno bajo, las variables utilizadas para optimizar se muestran en la tabla 7.

Variable	Valor alto	Valor bajo
Velocidad de agitación	8	4
Tiempo (hrs.)	4	1
Concentración HCl(M)	4	2
Relación DEHPA:DBBP	2:1	1:2

Tabla 7. Valores de las variables a utilizar para la optimización.

De acuerdo al diseño propuesto se realizaron 16 experimentos, en donde se utilizaron las diferentes combinaciones de las variables a evaluar. Las características de cada uno de los experimentos se reportan en la tabla 8.

Experimento	Velocidad parrilla	Tiempo (hr.)	Concentración HCl (M)	Relación DEHPA:DBBP
1	4	4	4	1:2
2	4	4	4	2:1
3	4	4	2	1:2
4	4	4	2	2:1
5	4	1	4	1:2
6	4	1	4	2:1
7	4	1	2	1:2
8	4	1	2	2:1
9	8	4	4	1:2
10	8	4	4	2:1
11	8	4	2	1:2
12	8	4	2	2:1
13	8	1	4	1:2
14	8	1	4	2:1
15	8	1	2	1:2
16	8	1	2	2:1

Tabla 8. Experimentos realizados para la optimización del método de preconcentración de Cr(III) utilizando un modelo de MLS-FH.

Para evaluar los resultados del diseño de experimentos se utilizó el diagrama de Pareto estandarizado (figura 14) para encontrar las variables cuyo efecto era mayor en la respuesta (absorción) durante la preconcentración.

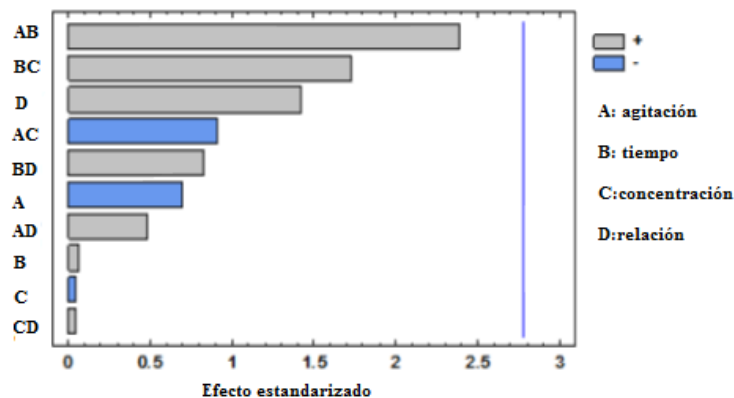


Figura 14. Diagrama de Pareto estandarizado.

Al analizar este diagrama se notó que, aparentemente, ninguna de las variables propuestas tiene un efecto de manera positiva o negativa, que resultara significativo en la respuesta del analito en la fase aceptora. Esto dado que el valor de cualquiera de los efectos estandarizados se encuentra por debajo de la línea estimada de error experimental a un 95% de confianza (aprox. 2.78 s). Puesto que resulta extraño que las variables seleccionadas no impactaran en los resultados obtenidos cuando por experimentos reportados en sistemas similares se conoce que esto no debería ser así [46], se decidió corroborar la relevancia de este error experimental, y corroborar la conclusión previa, mediante la realización de una réplica del diseño de experimentos. Se observó que para prácticamente todos los casos la respuesta obtenida en las réplicas fue distinta, lo que manifiesta el alto error experimental asociado a la determinación, indicio de una fuente de error incontrolada dentro de los experimentos. Dado que sólo en el experimento 10 el resultado fue comparable entre las repeticiones, se decidió utilizar las condiciones de este experimento para evaluar la reproducibilidad. Sin embargo, al hacer varias series de triplicados (condiciones: velocidad de agitación 8, tiempo de agitación 4 horas, concentración de HCl 4 M y relación DEHPA: DBBP 2:1), no se encontró que la respuesta fuera reproducible. Habiendo analizado las diferentes variables involucradas en el procedimiento para montar el dispositivo se recurrió a analizar la posibilidad del efecto de la manera de realizar la impregnación de la membrana, por lo que se evaluó el tiempo que se mantuvo sumergida ésta en la mezcla de DEHPA: DBBP y la manera en que se eliminaba el excedente (sacudiendo o secando la membrana). Una vez elegido que se debía dejar sumergida la membrana durante 1 minuto y



sacudirla ligeramente, se procedió a evaluar cómo era el progreso de la extracción utilizando diferentes tiempos y velocidades de agitación.

En esta sección experimental se evaluaron 30 minutos, 1, 2 y 4 horas con 3 velocidades diferentes 3, 5 y 8 de acuerdo a la parrilla de agitación utilizada. Cada experimento se realizó por triplicado, en las figuras 15-17 podemos observar cómo es la respuesta (absorción) de la solución aceptora, multiplicada por el volumen inyectado en la membrana, utilizando diferentes velocidades de agitación.

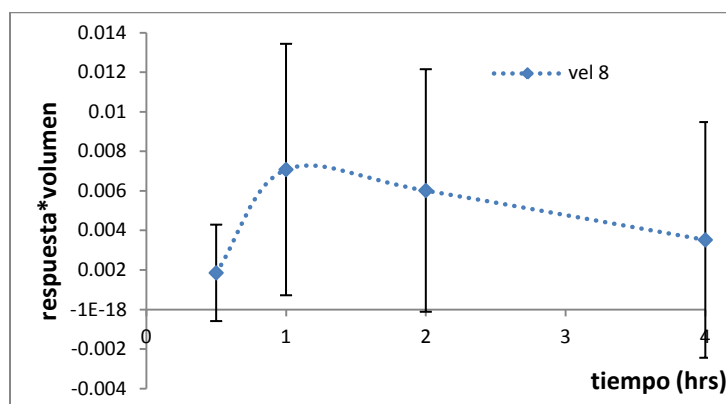


Figura 15. Gráfica de respuesta vs tiempo utilizando velocidad 8 de agitación.

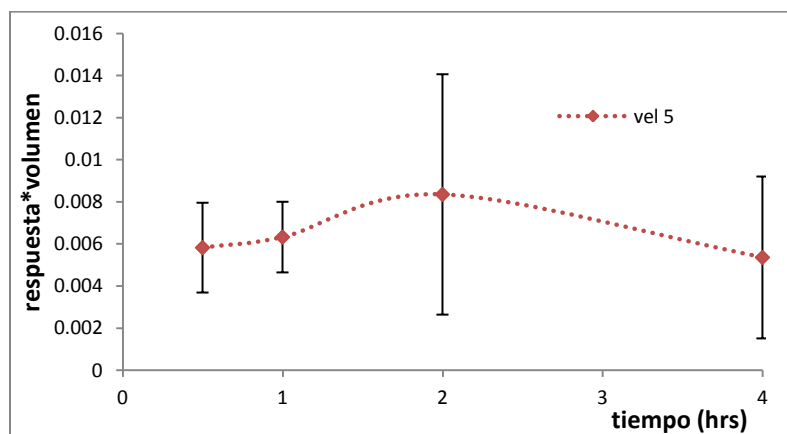


Figura 16. Gráfica de respuesta vs tiempo utilizando velocidad 5 de agitación.

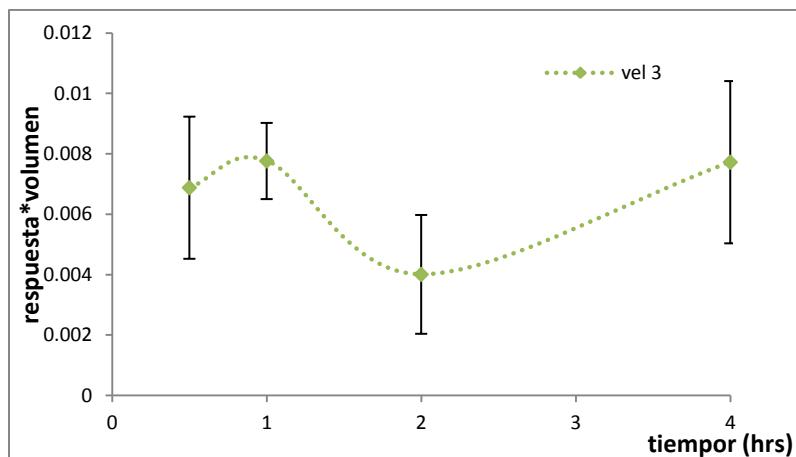


Figura 17. Gráfica de respuesta vs tiempo utilizando velocidad 3 de agitación.

La tendencia de los datos obtenidos con una velocidad de agitación de 8 mostró un comportamiento en donde se alcanza la saturación del sistema en un tiempo relativamente corto y posteriormente vuelve a regresar el analito a la fase alimentadora; la misma situación se observa para la velocidad de agitación de 3, por lo que se decidió utilizar la velocidad de 5 para el siguiente estudio, ya que a pesar de mostrar un máximo, éste se da en un tiempo mayor que en el de los otros casos y la pendiente observada tras la saturación es más ligera, una observación general para las tres velocidades estudiadas, es que la desviación estándar para cada uno de los puntos es muy grande en relación al promedio de las réplicas.

Con esta condición establecida se procedió a realizar las réplicas del experimento para poder definir una tendencia (figura 18); sin embargo, se puede observar, de acuerdo a los resultados de las diferentes series, que no se observó reproducibilidad en el método.

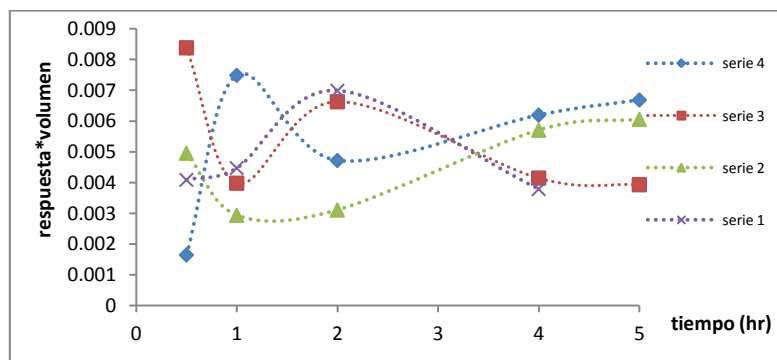


Figura 18. Gráfica de respuesta vs tiempo, con velocidad de agitación 5.

El manejo de este sistema resulta complicado en cuanto a manipulación, la poca reproducibilidad del volumen inyectado y por lo tanto del método en general, sin embargo también demuestra la eficiencia del aducto en cuanto a la extracción del Cr (III).

### 7.3 Membranas líquidas soportadas (MLS).

Montar un sistema de MLS permite estudiar la evolución del transporte del metal a través de la membrana de la solución alimentadora a la aceptora. Para montar la membrana líquida soportada se realizó una prueba con extracción líquido-líquido para comprobar que al utilizar pH 4.3 en la solución alimentadora la fase orgánica no emulsionaba y que se separaban de manera apropiada las fases; así mismo se verificó que la concentración inicial de la solución alimentadora disminuía tras la extracción.

La membrana fue impregnada con la mezcla de DEHPA/DBBP y montada en la celda de agitación, se tomaron alícuotas de ambas soluciones (de alimentación y aceptora) cada 30 minutos durante 5 horas.

La gráfica resultante del transporte del Cr (III) en estas condiciones la podemos observar en la figura 19; de acuerdo con estos resultados podemos señalar que este sistema es ineficiente para trabajarlo en un sistema de preconcentración, ya que aunque se observa que la membrana extrae al metal, el paso de este de la membrana a la solución aceptora no es satisfactorio. De acuerdo con De Juan et al. [20] la reextracción del Cr(III) de la fase orgánica a la fase aceptora muestra una cinética lenta; los resultados de MLS son contrastantes con los de extracción líquido-líquido, ya que pareciera indicar que al acoplar estos dos pasos (extracción y reextracción) el sistema no funciona adecuadamente.

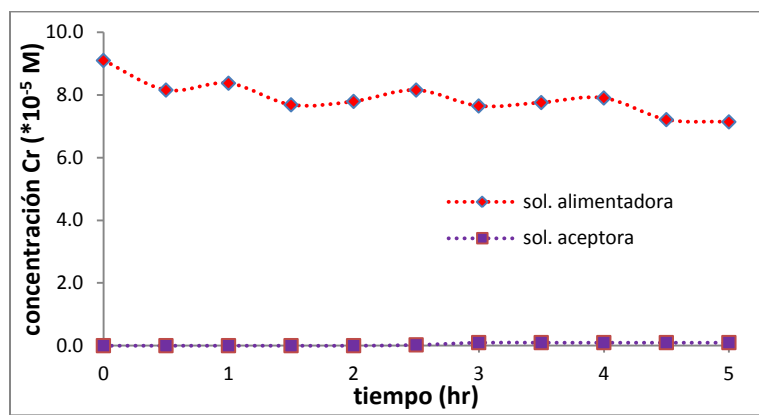


Figura 19. Sistema de MLS utilizando como acarreador DEHPA/DBBP, solución alimentadora  $[Cr^{3+}] = 9.9 \times 10^{-5} M$  pH 4.3, solución aceptora  $[HCl] = 1M$

El sistema de MLS fue probado con los otros dos pares propuestos con DEHPA y con el DEHPA por separado, los resultados se muestran en las figuras 19 y 20.

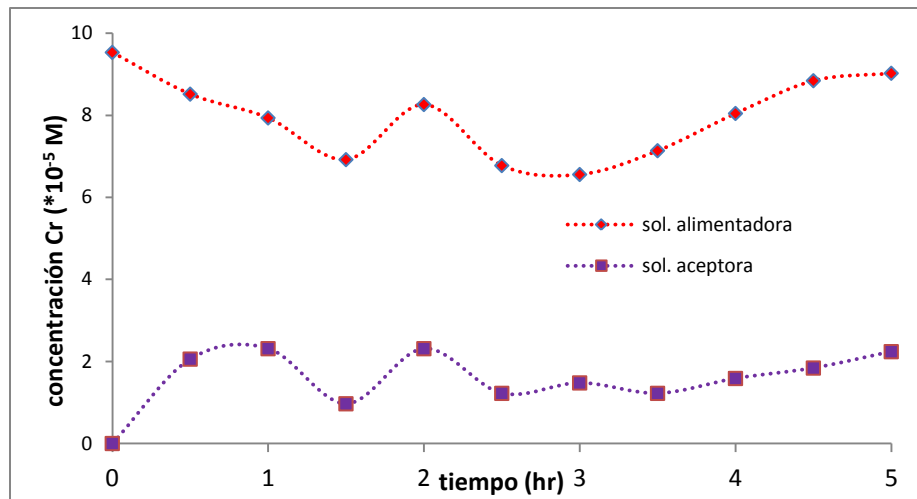


Figura 20. Sistema de MLS utilizando como acarreador DEHPA, solución alimentadora  $[Cr^{3+}] = 9.9 \times 10^{-5} M$  pH 4.3, solución aceptora  $[HCl] = 1M$

La figura 20 muestra el transporte del Cr (III) utilizando el DEHPA como extractante. Podemos observar que en este caso a pesar de que se observa que el analito es extraído en una fracción, también se observa que el paso del analito de la membrana a la fase aceptora no resulta efectivo. El último sistema que se analizó fue el par DEHPA/TBP (figura 21) el cual mostró un perfil adecuado para utilizarlo en un sistema de preconcentración, ya que como se puede observar en el gráfico, después de haber transcurrido aproximadamente 1.5hrs se llega a igualar la concentración del analito en ambas fases y posterior a este tiempo la concentración en la fase aceptora sigue incrementando hasta casi llegar a igualar la concentración inicial de la fase de alimentación y esta fase, a su vez disminuye dramáticamente su concentración. Esta gráfica ejemplifica claramente la acción del acarreador, donde la fuerza motriz que promueve el transporte es la diferencia de  $[H^+]$  entre la fase aceptora y la de alimentación, que es el ión intercambiado por el catión metálico en la solución aceptora, de acuerdo con el mecanismo propuesto por Gulsin et al.(figura 21) [33] En dicho esquema podemos observar que en un primer paso, el DEHPA toma un mol de  $Cr(OH)^{2+}$  con el cual forma un complejo en la membrana, posteriormente es intercambiado por dos  $H^+$  de la fase aceptora, ya que ésta es rica en protones debido a la concentración tan alta de HCl con la cual fue preparada, de tal manera que el extractante

queda libre para poder aceptar otro ión  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$  de tal forma que de manera ideal, este ciclo continúa hasta agotarse los iones  $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$ .

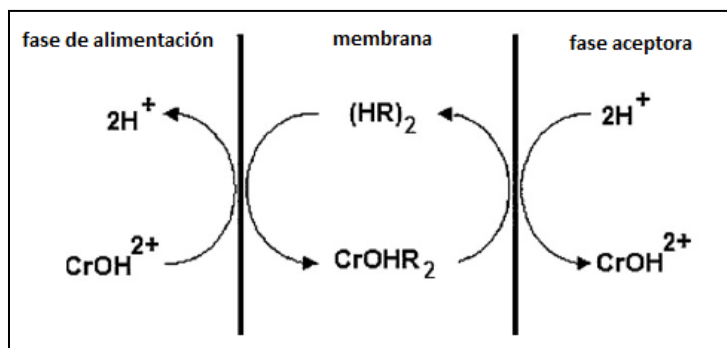
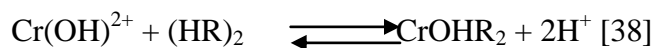


Figura 21. Mecanismo sugerido para el transporte de Cr (III) a través de una membrana que contiene DEHPA como extractante, representado como HR en el diagrama.

Este mecanismo recibe el nombre de contra-transporte acoplado. Los datos experimentales por otro lado nos demuestran que llega un momento en que el transporte de Cr (III) se detiene y no necesariamente porque se agote el ión metálico en la solución alimentadora. Un punto importante del análisis del sistema de MLS es el haber puesto en manifiesto la lenta cinética de re-extracción del Cr (III) considerando que en el sistema de MLS-FH la fase aceptora permanece estancada y sin agitar dentro de la fibra, es de esperar que los fenómenos cinéticos que orillan a la lenta desorción del analito se vean magnificados, promoviéndose la acumulación de Cr (III) dentro de la membrana de forma incontrolada. Esto puede ser una posible razón de la falta de reproducibilidad observada en el montaje de fibras huecas y por tanto, una causa relevante en el alto valor del error experimental asociado a dichos experimentos. Claramente el agitar la solución aceptora y seleccionar una mezcla con un modificador que promueve la liberación del analito desde la membrana, permite conseguir perfiles de transporte ya aceptables (figura 21). Como se mencionó anteriormente, de acuerdo a estudios previos realizados, hay la formación de un aducto que permite que el paso a través de la membrana sea mejor, además de las propiedades físicas y mecánicas que involucra el añadir un agente modificador.

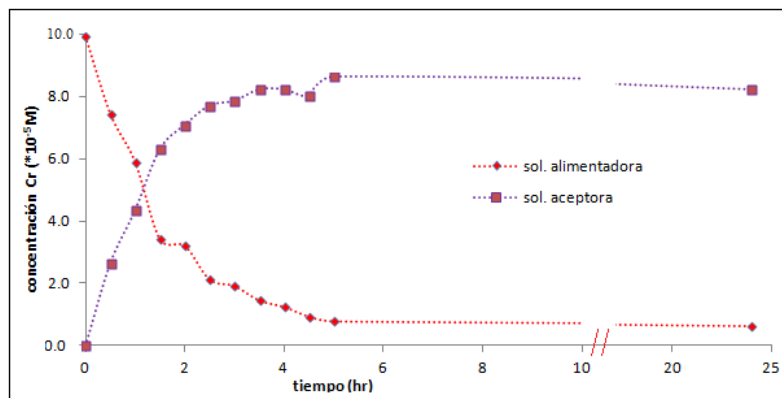


Figura 22. Sistema de MLS utilizando como acarreador DEHPA/TBP, solución alimentadora  $[Cr^{3+}] = 9.9 \times 10^{-5} M$  pH 4.3, solución aceptora  $[HCl] = 1M$

### 7.4 Membranas poliméricas de inclusión (MPI).

La implementación de las MPIs tiene la virtud de no requerir de métodos de impregnación del soporte polimérico, situación que resulta crítica en los dispositivos de MLS-FH. Este tipo de membranas, se utilizaron con el extractante inmerso en ellas sin utilizar el DBBP; esto con el fin de evaluar si el montaje del sistema en MPI podría evitar la emulsificación del extractante sin requerir del modificador, y prescindir también del uso de un componente adicional en la membrana polimérica (en las MPIs usualmente se utiliza una mezcla del polímero base, el extractante y un plastificante). Además el sistema de MPI podría facilitar la manipulación al montar las celdas del dispositivo (no hay evaporación del solvente orgánico de las MLSs), ser posiblemente regenerado para utilizar la membrana en múltiples ocasiones, evitar la pérdida del extractante, y en este caso en específico, ser evaluado en un sistema de preconcentración en flujo con fines analíticos.

El primer punto en este apartado de la experimentación consistió en la síntesis de las MPIs; de acuerdo a lo que se mencionó en los antecedentes, los componentes para la síntesis fueron TAC (polímero), NFOE (plastificante) y DEHPA (extractante).

La primer membrana que se sintetizó fue con una proporción de 33.33% en relación al peso de cada uno de los componentes para obtener un peso total de 0.3 g, los cuales se disolvieron en 5mL de diclorometano y se colocaron en cajas petri de 9 cm. Las membranas resultantes tienen como característica ser flexibles, delgadas y traslúcidas.

Estas membranas fueron montadas en los discos de politetrafluoroetileno (PTFE) y fijadas con dos placas de aluminio que se unen utilizando tornillos, y se hicieron circular las

soluciones (de alimentación y aceptora) una en cada lado de la membrana, de acuerdo al procedimiento reportado por Wiczorek [47, 48]. La primer observación que se generó tras este experimento fue que la solución que se encontraba en contacto con la cara inferior de la membrana (de acuerdo a cómo fue retirada de la caja Petri) pasaba hacia el lado donde se encontraba la solución contraria, este hecho se notó al recircular volúmenes constantes en cada uno de los lados; al transcurrir 3-5 minutos, el volumen de la solución que quedaba en contacto con la cara inferior de la membrana disminuía, mientras que del lado contrario aumentaba.

Para solucionar esta complicación se pesó el doble de cada componente manteniendo la proporción, con el fin de aumentar el grosor de la membrana y evitar que una solución pasara hacia el otro lado; sin embargo, se presentó el mismo fenómeno a pesar de que la membrana era notoriamente más gruesa.

Al realizar diversas pruebas con estas membranas nos percatamos de que si se colocaban dos de ellas con sus caras inferiores encontradas, es decir que las caras superiores fueran las que estuvieran en contacto con las diferentes fases, una de éstas pasa hacia el otro lado, por lo que el sistema se contamina; sin embargo, si las que se encuentran son las caras superiores, se pueden utilizar de manera apropiada. Este hecho evidenció así diferencias estructurales entre las dos caras de la MPI dependientes de si la cara se encontraba o no en la dirección de evaporación del disolvente durante el proceso de síntesis de la membrana. Diferencias en las dos caras de la membrana han sido previamente evidenciadas dentro de nuestro grupo de investigación, así como cambios en el transporte de analito dependientes de la dirección de la cara expuesta a la disolución de alimentación [49]; sin embargo, hasta nuestro entendimiento, ésta es la primera vez que se manifiestan flujos osmóticos a causa de esta circunstancia y comprenderlos requeriría de estudios por encima del objetivo del presente trabajo.

Establecida así la forma de uso para pruebas preliminares, se utilizaron las siguientes condiciones: el pH inicial de la solución alimentadora fue de 4.1, la concentración inicial de  $1.15 \times 10^{-4} M$  de Cr (III), se utilizó un volumen de 25mL, el volumen de la fase aceptora de 1.5mL con una concentración de HCl 2M, el tiempo aproximado del experimento fue de 30min.

La tabla 9 muestra el resumen de los resultados tras replicar el experimento con las condiciones mencionadas.

Concentración solución alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ ) final	Concentración solución aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )	pH <sub>f</sub>
1.63	17.61	3.83
1.52	31.11	3.67
1.96	29.16	3.61

Tabla 9. Concentraciones finales de las fases aceptora y donadora. El promedio de la concentración para la solución aceptora y de alimentación final fue  $7.29 \times 10^{-5}M$  y  $1.7 \times 10^{-5}M$  respectivamente, concentración inicial  $1.15 \times 10^{-4}M$ , pH inicial 4.11

Los resultados de esta serie mostraron que el sistema puede trabajar sin necesidad del agente modificador y que el procedimiento es reproducible, lo que aboga muy satisfactoriamente en el uso del montaje en MPIs. Ahora, con el fin de incrementar la extracción del analito, se decidió recircular la solución alimentadora, esperando que la concentración de Cr (III) final fuera aún menor que con solo un ciclo (tabla 10).

Concentración solución alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ ) final	Concentración solución aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )	pH <sub>f</sub>
0.33	18.10	3.81
0.71	31.76	3.83
0.76	35.06	3.82

Tabla 10. Concentraciones finales de las fases aceptora y donadora tras dos ciclos. El promedio de la concentración para la solución aceptora y de alimentación final fue  $2.83 \times 10^{-4}M$  y  $6.01 \times 10^{-6}M$  respectivamente, concentración inicial  $1.13 \times 10^{-4}M$ , pH inicial 4.11

Se observó que a pesar de que la concentración de la fase aceptora disminuye de  $1.7 \times 10^{-5}M$  a  $6.01 \times 10^{-6}M$  este decremento no se ve reflejado de manera significativa en la concentración de la solución aceptora y al ser dos ciclos de circulación los que se utilizan para este caso, el tiempo del procedimiento es el doble, es decir una hora, por lo que haciendo un balance entre el tiempo requerido y la respuesta obtenida no se consideró benéfico realizar dos ciclos de extracción.

Para optimizar el proceso la siguiente modificación que se realizó fue en cuanto a la composición de la membrana; en la tabla 11 se enlistan las diferentes proporciones utilizadas para la síntesis de ella.



	%TAC	%NFOE	%DEHPA
Serie 1	15	70	15
Serie 2	35	50	15
Serie 3	50	35	15

Tabla 11. Composición en % p/p de las MPIs

Para elegir las proporciones, en un primer modelo, se decidió dejar la proporción del DEHPA constante. Las membranas de la serie 1, debido a la gran proporción de NFOE fueron demasiado delgadas, por lo que al momento de desprenderlas de la caja Petri se rompían; por este motivo sólo se logró hacer un experimento con esta serie. Las condiciones utilizadas para trabajar fueron: 25 mL de solución alimentadora  $1.15 \times 10^{-4} M$  pH 4.3, solución aceptora 2 M de HCl.

	serie 1		serie 2		serie 3	
	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5} M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5} M$ )	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5} M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5} M$ )	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5} M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5} M$ )
A	8.98	5.53	4.93	8.14	4.37	0.41
B	-----	-----	4.88	8.05	4.42	0.69
C	-----	-----	6.93	6.74	4.83	0.13

Tabla 12. Concentraciones de las soluciones aceptora y de alimentación después de un ciclo de circulación. Valores promedio para las soluciones de alimentación  $5.58 \pm 1.2 \times 10^{-5} M$  y  $4.54 \pm 0.3 \times 10^{-5} M$ , serie 2 y 3 respectivamente. Valores promedio de solución aceptora  $7.64 \pm 0.8 \times 10^{-5} M$  y  $4.54 \pm 0.3 \times 10^{-5} M$ . Concentración inicial de la solución de alimentación  $1.15 \times 10^{-4} M$ .

La serie 1 muestra que el analito pasa a través de la membrana a la solución aceptora de manera apropiada; sin embargo, tomando como referencia el tiempo que toma en circular toda la solución, esta membrana no es eficiente, además de que su manipulación no es sencilla debido a lo delgada que es. El valor promedio de la concentración de la solución aceptora utilizando las membranas de la serie 2 muestra que el sistema no extrae tanto como en donde se utilizan las primeras membranas (33.33% de cada componente), y por último, la recuperación del analito en la fase aceptora en la serie 3 es mínima.

El siguiente paso para obtener el mejor funcionamiento de la membrana consistió en modificar la proporción del DEHPA en la membrana; las proporciones utilizadas se enlistan en la tabla 13.

	% TAC	% NFOE	% DEHPA
Serie 3	50	35	15
Serie 4	35	35	30
Serie 5	35	15	50

Tabla 13. Composición en % p/p de las PIMs

De igual manera que en el apartado anterior se realizó el experimento con las condiciones ya mencionadas; los resultados (tabla 14) muestran que el método es reproducible, sin embargo, no son comparables con los de la membrana en donde la proporción de cada uno de los componentes es 33.33%.

	serie 3		serie 4		serie 5	
	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )
A	4.37	0.41	3.67	9.40	3.76	0.00
B	4.42	0.69	4.37	5.91	2.65	0.74
C	4.83	0.13	3.30	4.14	3.30	0.00

Tabla 14. Concentraciones de las soluciones aceptora y de alimentación después de un ciclo de circulación. Valores promedio para las soluciones de alimentación  $4.54 \pm 0.3 \times 10^{-5}M$ ,  $3.78 \pm 0.5 \times 10^{-5}M$  y  $3.24 \pm 0.6 \times 10^{-5}M$ , serie 3, 4 y 5 respectivamente. Valores promedio de solución aceptora,  $0.41 \pm 0.3 \times 10^{-5}M$ ,  $6.48 \pm 2.7 \times 10^{-5}M$  y  $0.25 \pm 0.4 \times 10^{-5}M$ . Concentración inicial de la solución de alimentación  $1.14 \times 10^{-4}M$ .

Con el objetivo de analizar de manera un poco más profunda la distribución del analito en las tres fases (solución alimentadora, membrana y solución aceptora) se calculó el porcentaje de Cr (III) contenido en cada una de ellas, en la membrana con 33.33% de cada componente, ya que resultó ser la que trabajaba con mayor eficiencia de acuerdo a los resultados obtenidos. En la tabla 15 el 100% corresponde a la cantidad en mol de acuerdo a la concentración inicial de la solución alimentadora; los porcentajes de Cr (III) en la solución aceptora y de alimentación final se determinaron calculando la cantidad en mol de acuerdo a la concentración de cada una de las fases. Finalmente, el contenido de Cr (III) en la membrana se dedujo por la diferencia del contenido en la solución alimentadora inicial, menos el contenido en la solución alimentadora final y el contenido en la solución aceptora.

	Solución de alimentación	Solución aceptora	Membrana
% Cr(III)	14.86	13.5	71.64

Tabla 15. Contenido de Cr (III) en las diferentes fases involucradas en el sistema que utiliza la membrana con 33.33% de cada componente.

Es apreciable que al final del ciclo de extracción el analito se concentra principalmente en la membrana. Con el objetivo de incrementar la velocidad de re-extracción se probó aumentar la concentración de HCl a 4 M, sin embargo, no se observó un efecto significativo. Para este sistema, como se mencionó al principio del apartado, se trabajó con membrana doble, por lo que esto podría ser el motivo de la retención del analito en la membrana. Teniendo preparadas las membranas con las diferentes proporciones se procedió a verificar si en algún caso se podría trabajar con una membrana sencilla. La observación a la cual se llegó después de realizar la prueba, fue que la proporción utilizada de NFOE debe ser menor o igual a la de TAC y la proporción del DEHPA el doble o la mitad del NFOE, ya que si es muy cercano a la proporción de éste, la membrana permitirá el flujo de una de las soluciones hacia el otro lado. Para repetir el experimento utilizando solamente una membrana se utilizaron las proporciones utilizadas en la serie 5 y se propuso una más, donde las proporciones fueron NFOE y TAC en un 40% y 20% de DEHPA a la que llamaremos serie 6.

	serie 5		serie 6	
	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Alimentadora ( $\times 10^{-5}M$ )	sol. Aceptora ( $\times 10^{-5}M$ )
A	2.99	4.77	5.69	17.18
B	2.28	15.07	2.39	26.61
C	2.39	9.92	1.69	21.57

Tabla 16. Concentraciones de las soluciones aceptora y de alimentación después de un ciclo de circulación, utilizando membrana sencilla. Valores promedio para las soluciones de alimentación  $2.55 \pm 0.4 \times 10^{-5}M$  y  $3.26 \pm 2.1 \times 10^{-5}M$  serie 5 y 6 respectivamente. Valores promedio de solución aceptora,  $9.92 \pm 5.1 \times 10^{-5}M$  y  $21.79 \pm 4.7 \times 10^{-5}M$ . Concentración inicial de la solución de alimentación  $1.14 \times 10^{-4}M$ .

Al comparar los resultados de la serie 5 en la tabla 14 y la tabla 16 es posible percatarse de la mejoría lograda en cuanto a que el transporte a través de la membrana es más eficiente, ya que la concentración en la solución aceptora, aumenta. Por otro lado, la serie 6 es la que mejor actúa, ya que la concentración en la solución aceptora es de al menos el doble que la solución aceptora de la serie 5. Al igual que en el caso anterior se cambió la concentración en la solución aceptora a 4 M utilizando la membrana de la serie 6; sin embargo el cambio no fue significativo. En un intento de aumentar la cantidad de analito que se transporta hacia la solución aceptora se agregó a ésta EDTA, un agente complejante fuerte de Cr (III), en concentraciones de  $10^{-2}$  y  $10^{-4}M$ .

	10 <sup>-2</sup> M EDTA		10 <sup>-4</sup> M EDTA	
	sol. Alimentadora (× 10 <sup>-5</sup> M)	sol. Aceptora (× 10 <sup>-5</sup> M)	sol. Alimentadora (× 10 <sup>-5</sup> M)	sol. Aceptora (× 10 <sup>-5</sup> M)
A	5.24	38.54	4.81	52.51
B	5.59	56.91	5.42	65.36
C	6.11	38.37	7.14	48.54

Tabla 17. Membranas de la serie 6 utilizando en la solución aceptora HCl 1M con EDTA. Valores promedio de la solución de alimentación 5.65±0.4× 10<sup>-5</sup>M y 5.79±1.2× 10<sup>-5</sup>M. Valores promedio para solución aceptora 44.60±10.7× 10<sup>-5</sup>M y 55.47±8.8× 10<sup>-5</sup>M.

Para corroborar que el contenido de Cr (III) en la membrana había disminuido de manera significativa se calculó el porcentaje contenido del analito en cada fase. Podemos observar que el Cr (III) se encuentra de manera mayoritaria en la solución de alimentación, es decir, la extracción no es tan eficiente; sin embargo, se logra disminuir la cantidad de Cr(III) en la membrana y aumentarlo en la solución aceptora (tabla 18).

		Solución de alimentación	Solución aceptora	Membrana
% Cr(III)	10 <sup>-2</sup> M EDTA	49	23.19	27.81
	10 <sup>-4</sup> M EDTA	50.35	28.89	20.76

Tabla 18. Contenido de Cr (III) en las diferentes fases involucradas en el sistema que utiliza la serie 6 de membranas.

Para evaluar cómo afectaba el contenido de DEHPA en la membrana en la retención del analito en ésta, se procedió a evaluar membranas con contenido de DEHPA de 1%, 5% y 10%, manteniendo la relación de TAC y NFOE 1:1 considerando que el 100% corresponde a un peso total de 0.3 g.

La solución aceptora fue con HCl 1 M y 10<sup>-4</sup> M de EDTA; el punto de comparación en este caso fue el porcentaje de Cr (III) contenido en cada una de las fases.

		Solución de alimentación	Solución aceptora	Membrana
% Cr(III)	1% DEHPA	90.26	0	9.74
	5% DEHPA	89.25	9.18	1.57
	10% DEHPA	60.46	12.78	26.76

Tabla 19. Contenido de Cr(III) en las diferentes fases involucradas en el sistema que utiliza membranas con proporción 1%, 5% y 10% de DEHPA, relación 1:1 de CTA/NFOE con un peso final de 0.3g y solución aceptora HCl 1M y 10<sup>-4</sup>M de EDTA.

Después de realizar los diferentes estudios se decidió utilizar la membrana correspondiente a la serie 6 (20% DEHPA, 40% TAC y 40% NFOE) y la solución aceptora de HCl 2 M para probar al sistema con concentraciones de 0.05 ppm de Cr (III), que es el límite máximo permitido en agua potable según la NOM-127-SSA1-1994.

Al realizar el experimento utilizando una concentración de  $9.6 \times 10^{-7} M$  de Cr (III) en la solución de alimentación, después de realizar el ciclo y la lectura correspondiente en el equipo de FAAES se evidenció que el factor de preconcentración no era lo suficientemente grande como para que en estas condiciones la concentración de la solución aceptora fuera suficiente para poder efectuar una lectura satisfactoria con esta metodología. Este hecho inhabilita por tanto el empleo de este sistema de preconcentración en cuanto al uso pretendido acorde con los objetivos del trabajo. Sin embargo, debido a que los experimentos mostraron que el sistema de membrana polimérica mostró grandes virtudes en cuanto a la inmovilización del extractante, reproducibilidad y una capacidad extractiva hacia el analito alta, se decidió utilizar al material polimérico como sorbente de Cr (III) en experiencias de extracción en fase sólida, realizando la determinación sobre la propia película polimérica por métodos espectroscópicos (IR).

### **7.5 Películas Poliméricas (PP's)/espectrometría IR.**

Una observación que estuvo presente durante todo el apartado anterior fue que era evidente el hecho de que el material que se utilizó como membrana contenía en gran proporción al Cr (III) en ella, de tal manera que un sistema acoplado de extracción y re-extracción no es funcional para este extractante en las condiciones estudiadas para proponerse como un sistema de preconcentración.

El material polimérico sintetizado para usarlo como membrana de inclusión, tiene una gran capacidad para retener al analito, por lo que se puede considerar como un material con características apropiadas para ser utilizado en extracción sólido líquido. Tras evaluar la gran capacidad de retención del material polimérico, elegimos de acuerdo a la literatura hacer uso de la espectrometría IR para cuantificar iones metálicos, debido a la sencillez de la técnica y considerando que el manejo de la muestra sería muy poco, por lo que se planteó utilizar las películas poliméricas para cuantificar el contenido de Cr (III) en ellas utilizando

los espectros de IR obtenidos después de sumergirlas en solución de Cr(III)  $9.6 \times 10^{-5} M$  pH 4.3 y someterlas a agitación durante una hora.

Con el fin de probar la factibilidad del uso de las PPs en la cuantificación de Cr (III) y haciendo uso de diferentes herramientas como el EEA-PAI como técnica de soporte y verificación, la espectrometría IR como técnica de determinación y el análisis multivariado, se procedió a realizar una curva de calibración, en donde las lecturas se hicieron directamente sobre las PPs y para verificar las concentraciones utilizadas para este fin, se usó el EEA-PAI. Con los datos obtenidos a lo largo de todo el intervalo estudiado, se analizaron diferentes características del sistema.

Para el uso del equipo de EEA-PAI se realizó una curva de calibración con concentraciones desde  $9.6 \times 10^{-8} M$  a  $4.8 \times 10^{-6} M$  de Cr (III), para lo cual se utilizaron 5 líneas de detección ( $\lambda=2677, 2835, 2843, 3578$  y  $3593 \text{nm}$ ). De las curvas obtenidas se eligió la correspondiente a la línea de  $\lambda=2677 \text{nm}$ . Estos datos fueron utilizados para verificar los resultados obtenidos mediante espectrometría de IR, que es la técnica que se propone como método de cuantificación alternativo para este trabajo de tesis.

Para realizar una curva de calibración para el espectrómetro de IR se procedió a preparar disoluciones con concentración de Cr (III) que variaron desde  $1.9 \times 10^{-7} M$  a  $4.2 \times 10^{-6} M$  utilizando un buffer pH 4.3. Estas soluciones fueron utilizadas de acuerdo al protocolo descrito en el capítulo de desarrollo experimental (sección 6.5), cada serie se realizó por triplicado y se determinó su concentración inicial real y la concentración después de la extracción haciendo uso del EEA-PAI, con el objetivo de obtener diferentes parámetros (como el cociente de distribución, D, el porcentaje de extracción, %E y el factor de preconcentración, E) de la extracción sólido-líquido y de esta manera determinar si el sistema responde a un comportamiento lineal en cuanto a la concentración y señal obtenida y una vez determinando esto y con los espectros IR de las membranas, construir la curva de calibración para su posterior procesamiento con el software Spectrum Quant+.

El cálculo se desarrolló de la siguiente manera: la concentración de las disoluciones se obtuvo a partir de la curva de calibración obtenida para el EEA-PAI; con esta concentración se obtuvo la cantidad de Cr (III) en mmol antes y después del procedimiento de extracción, con lo cual, por diferencia se obtuvo la cantidad de Cr (III) en la membrana, el peso promedio de éstas fue de  $0.12982 \pm 0.01 \text{ g}$ .

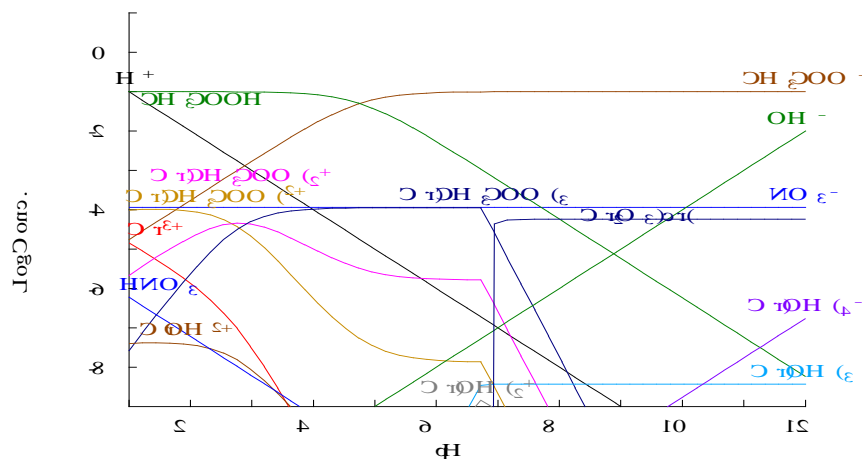
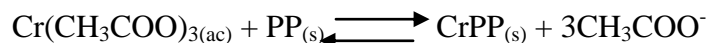


Figura 24. Diagrama de distribución de especies considerando  $[Cr^{3+}] = [NO_3^-] = 0.115\text{mM}$  y  $[CH_3COO^-] = 0.01\text{M}$

De acuerdo al diagrama de distribución de especies en donde se consideran todos los iones presentes en la solución de alimentación (figura 24), la especie predominante a pH 4.3 y con una concentración de  $1.15 \times 10^{-4}\text{M}$  de  $Cr(III)$  y  $NO_3^-$  y  $0.01\text{M}$  de  $CH_3COO^-$  proveniente del compuesto con el que se amortiguó la solución, es  $Cr(CH_3COO)_3$ , mismo que se distribuirá en ambas fases, la solución acuosa y el material polimérico. El NFOE utilizado como plastificante para la síntesis de este material, tiene también propiedades extractantes, por lo que la capacidad de absorción del material será debida tanto al DEHPA como al NFOE.

En la literatura no se encuentra reportada la constante de la formación del complejo DEHPA-Cr, por lo que solo podemos decir a manera de suposición de acuerdo a los resultados observados en los diferentes sistemas, que el sistema funciona de la siguiente manera:



En donde el  $Cr(III)$  se encuentra formando un complejo tri acetilado y que la composición de las PPs permite que ese complejo se rompa para así poder formar la especie que permite la extracción, el complejo formado entre el  $Cr(III)$  y el material polimérico, es el que debe ser lo suficientemente estable, por lo que a su vez, no permite el paso de la re-extracción, razón por la cual el material utilizado tiene las propiedades extractantes encontradas.

Para referirnos a la concentración de Cr (III) en cada fase definiremos:

$$[\text{Cr}^{3+}]_{0,\text{ac}} = \frac{\text{mmolCr, inicial}}{\text{mL}} \quad [\text{Cr}^{3+}]_{\text{final,ac}} = \frac{\text{mmolCr, final}}{\text{mL}} \quad [\text{Cr}^{3+}]_{\text{PP}} = \frac{\text{mmolCr, PP}}{\text{g memb}}$$

El cociente de distribución indica la proporción del analito en cada una de las fases; se espera que este valor se mantenga constante en todo el intervalo de concentraciones probadas, si no existe formación de especies polinucleares acorde con las bajas concentraciones de cromo estudiadas. El coeficiente de distribución y el factor de preconcentración se definen como:

$$D = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{PP}^2}}{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{final,ac}^2}} \quad E = \frac{[\text{Cr}^{3+}]_{\text{PP}^2}}{[\text{Cr}^{3+}]_{0,\text{ac}^2}}$$

Al analizar los datos se obtuvo un valor  $D = 261.27$ . Este dato fue obtenido de las soluciones con concentraciones comprendidas entre  $1.9 \times 10^{-7} M$  a  $4.2 \times 10^{-6} M$  de Cr (III), el valor de  $D$  indica la alta afinidad que tiene el Cr (III) por la fase sólida, lo cual es explicado debido a la formación del complejo metal-ligante.

El factor de preconcentración, evaluado con los datos mostrados en la figura 25, muestra un comportamiento invariable (pendiente de la recta constante y mayor a cero), lo cual denota que el sistema de EFS con PP's es apropiado como método de preconcentración ya que la señal es directamente proporcional a la concentración del analito. El valor de  $E$  estimado fue de  $117.31 \pm 19.5$ , lo cual muestra la potencialidad del sistema de preconcentración para maximizar la capacidad de detección de la técnica de IR.

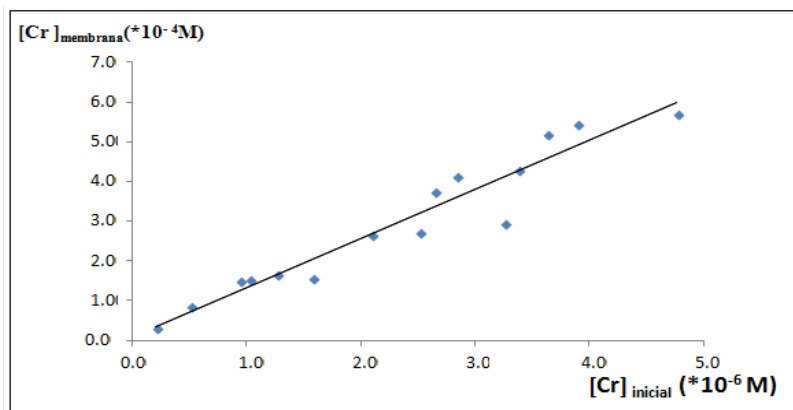


Figura 25. Factor de preconcentración para la película polimérica, constituida por CTA/NPOE/DEHPA.



También se determinó el porcentaje de extracción (%E) de acuerdo a:

$$\%E = \frac{n_{\text{memb}}}{n_{0,\text{ac}}} \times 100$$

En donde  $n_{\text{memb}}$  se refiere a los moles de Cr (III) en la membrana y  $n_{0,\text{ac}}$  a los moles de Cr(III) en la solución alimentadora al inicio. Al graficar este parámetro se obtuvo que el porcentaje de extracción se mantiene más o menos constante en todo el intervalo de concentraciones probado (figura 26) teniendo un valor de  $\%E = 38.87 \pm 5.17$ , lo que muestra que no es un sistema de depleción total del analito; sin embargo, es reproducible, acorde con las necesidades del método.

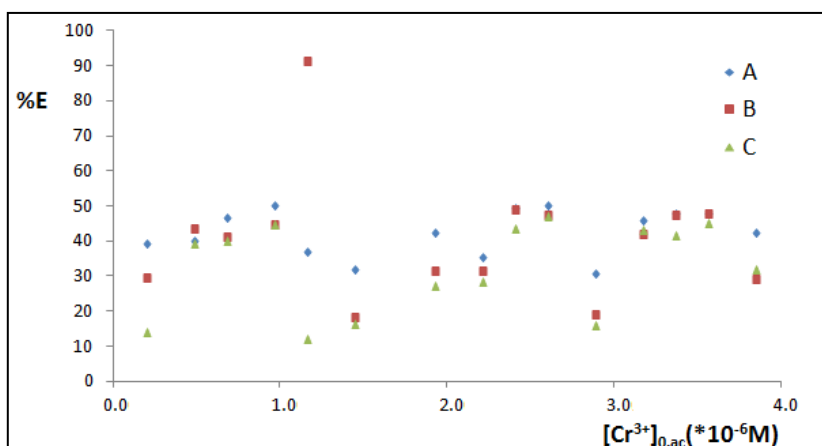


Figura 26. Gráfico %E vs concentración inicial para los experimentos de PPs.

Para desarrollar la curva de calibración utilizando espectrometría de IR se consideraron los trabajos de Yu Ning et al [29] y Estienne et al [33]. La ASTM E 1655 – 05 [50] recomienda que el número necesario de muestras para una curva de calibración es de  $6(k + 1)$  muestras, donde  $k$  es el número de componentes utilizados tras someter los datos a un análisis de regresión multivariada, por lo que para el presente caso, se determinó que eran necesarias 48 muestras. De acuerdo a esta recomendación se procedió a utilizar soluciones con concentraciones que van desde  $1.9 \times 10^{-7} M$  a  $4.2 \times 10^{-6} M$  más el blanco, los experimentos se realizaron por triplicado en un intervalo de 710 a 370nm de longitud de onda. Este intervalo se seleccionó con el fin de evitar señales fuertes concernientes a la matriz orgánica (extractante, plastificante y polímero base) y centrar la atención a las

debidas interacciones entre el extractante y el analito. El primer paso consistió en obtener los espectros de IR de las PPs utilizadas en la extracción (figura 27) en donde podemos observar que conforme aumenta la concentración del analito en la membrana, la absorbancia también lo hace.

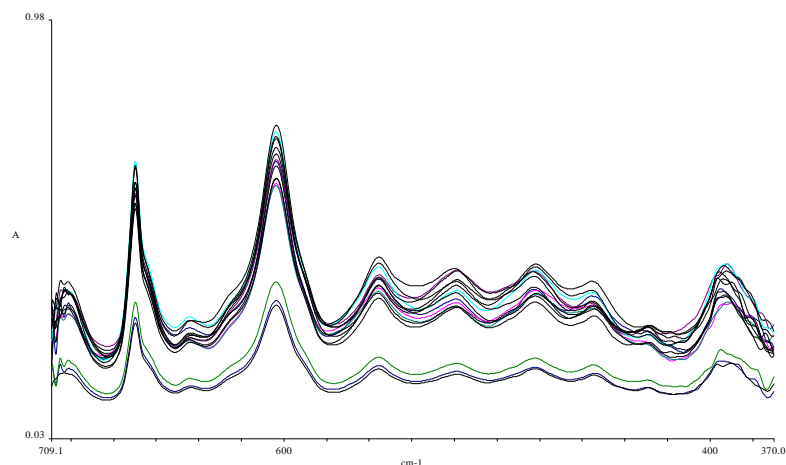


Figura 27. Espectros de IR de las PPs utilizadas para crear la curva de calibración.

El tratamiento de los espectros consistió en aplicarles segunda derivada considerando 9 puntos, con el objetivo de identificar las longitudes de onda que muestran una mayor diferencia con el cambio de concentración (figura 28).

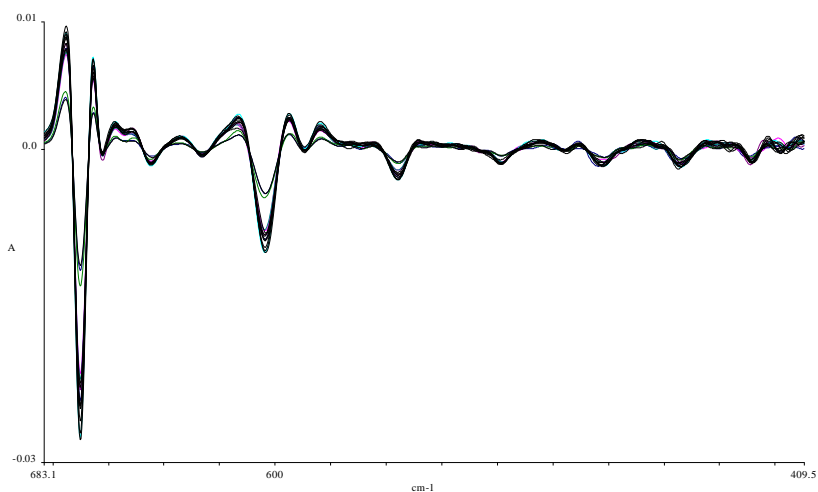


Figura 28. Espectros de IR de las PPs con segunda derivada 9 puntos.

Una curva de calibración es un modelo que describe las muestras utilizadas como estándar; sin embargo, estos datos no dan información de qué tan bien sirve este modelo para muestras desconocidas, por lo cual se recurrió a realizar una validación. La idea de

validación consiste en utilizar la calibración para predecir concentraciones de estándares que no fueron utilizados en ella; a estas muestras se les denominará set de validación. La concentración predicha y la real fueron comparadas para determinar que tan bien describe el modelo al conjunto de validación.[28]

La herramienta estadística para realizar este cálculo, como se mencionó en la introducción, se llama error estándar de predicción (DEP), la cual es una medida directa de qué tan bien una calibración predice las concentraciones en un set de validación, y en el caso particular de este trabajo, al ser la variable respuesta la concentración de las muestras, se calculó como:

$$DEP = \sqrt{\sum_i (Cp - Ca)^2 / (n - 1)} \quad [22]$$

Donde:

Cp= concentración predicha

Ca= concentración real

n= número de muestras de validación

Mientras menor sea el valor de DEP, el modelo de calibración tendrá mejor predicción.[28]

Se obtuvieron los 48 espectros de las PPs correspondientes a 16 puntos con diferentes concentraciones (incluido el blanco) por triplicado y con ellos utilizando el programa Spectrum Quant+ se obtuvo una curva de calibración realizada al ajustar el modelo de acuerdo a diferentes características obtenidas de gráficos como fueron, el efecto estándar, el número de componentes principales, el gráfico de datos anómalos y el efecto variable, los cuales entre otras cosas, permiten identificar los puntos que son anómalos para el modelo y la región del espectro que da una respuesta significativa a la presencia del analito.

La figura 29 muestra el gráfico de valores estimados vs especificados, en donde podemos observar que la relación entre estos es claramente lineal, por lo que podría ser considerado como un modelo apropiado para determinar concentraciones de diferentes muestras.

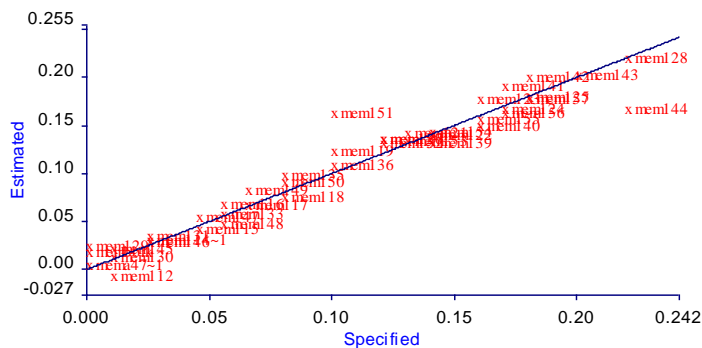


Figura 29. Gráfica de estimados vs especificados. Intervalo del espectro 660-410  $\text{cm}^{-1}$ .

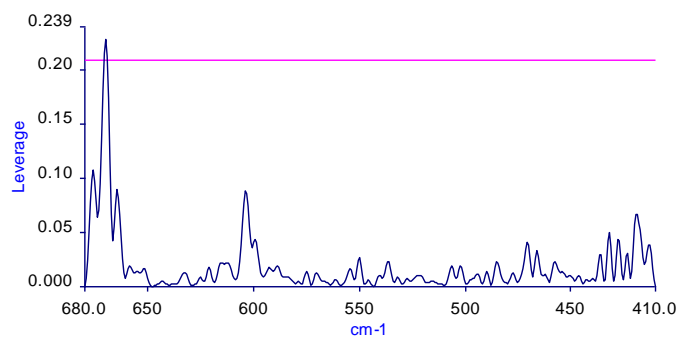


Figura 30. Gráfica de efecto variable para PPs de la calibración.

De acuerdo con la figura 30, podemos observar la gran influencia que tiene la región del espectro comprendida entre  $680\text{-}660\text{cm}^{-1}$  considerando los gráficos y datos complementarios se redujo el intervalo analizado del espectro, teniendo como resultado dos curvas de calibración que fueron probadas con muestras reales (figura 31 y 32).

La validez de los modelos propuestos de acuerdo a su distribución, fue evaluada con una prueba F, la cual se realizó graficando las concentraciones estimada vs especificada y obteniendo su ecuación de recta. Si el ajuste es adecuado, es de esperarse que la pendiente obtenida de este gráfico sea igual a 1 ( $\beta_1=1$ ) y la ordenada al origen sea 0 ( $\beta_0=0$ ), por lo que es necesario plantear una prueba de hipótesis que considere la correlación entre los valores estimados de la pendiente ( $b_1$ ) y la ordenada al origen ( $b_0$ ) a partir de la regresión lineal.[51]

Esta hipótesis simultánea puede ser estimada a partir de:

$$F = \frac{(\beta_0 - b_0)^2 + 2\bar{x}(\beta_0 - b_0)(\beta_1 - b_1) + (\sum x_i^2/n)(\beta_1 - b_1)^2}{2S_e^2/n}$$

En donde:

$$\beta_0=0$$

$$\beta_1=1$$

$b_0$  = ordenada

$b_1$ = pendiente

$$S_e = \sqrt{\frac{\sum (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}}$$

El valor de F es comparado con el valor de distribución de F con 2 y n-2 grados de libertad para el nivel de significancia elegido.

Para la curva A tendremos según la figura 44  $b_0 = 0.0104$ ,  $b_1 = 0.8988$  y  $\bar{x} = 0.1001$ ,  $n = 43$  y  $S_e = 0.0197$ . Por lo que el valor de  $F = 2.3675$ , este valor es más pequeño que la  $F_{0.05, 2, 41} = 3.23$  tabulada, por lo que la hipótesis es aceptada.

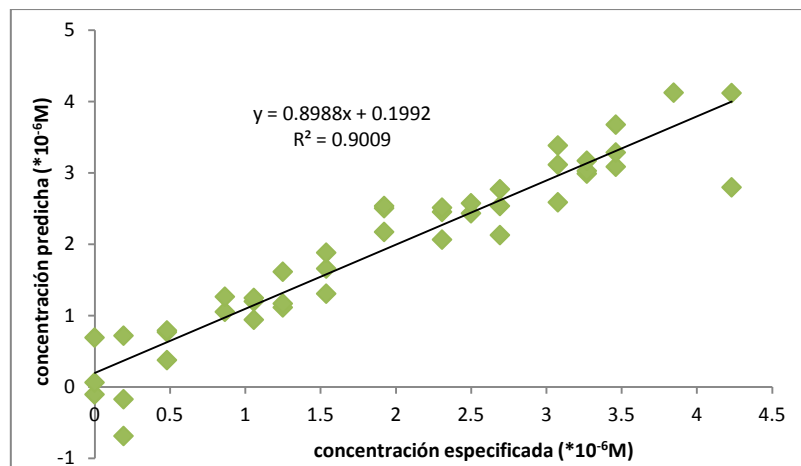


Figura 31. Regresión lineal para la gráfica de valores predichos vs valores especificados de la curva A.

Para la curva B tenemos de acuerdo con la figura 45  $b_0 = 0.0027$ ,  $b_1 = 0.9728$  y  $\bar{x} = 0.0994$ ,  $n = 41$  y  $S_e = 0.0103$ . Por lo que el valor de  $F = 0.5431$ , este valor es más pequeño que la  $F_{0.05, 2, 41} = 3.23$  tabulada, por lo que la hipótesis es aceptada.

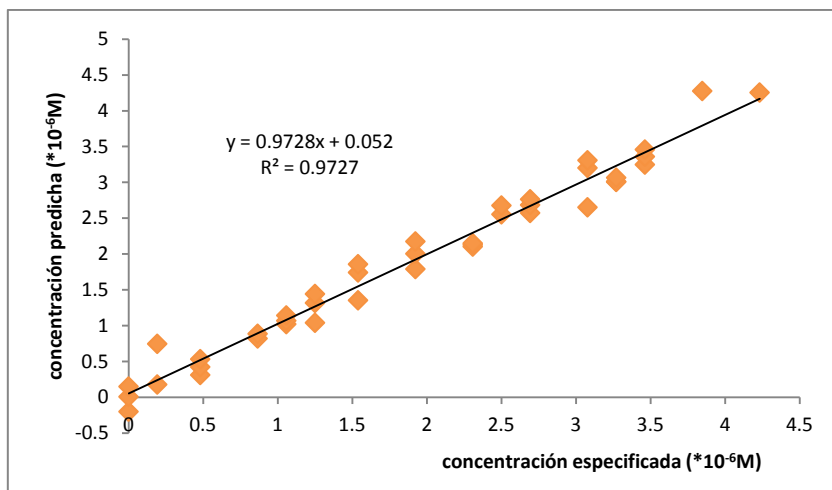


Figura 32. Regresión lineal para la gráfica de valores predichos vs valores especificados de la curva B.

De acuerdo con la prueba F, ambos modelos son apropiados para las condiciones con las que se trabajaron, sin embargo, para determinar la eficiencia de los modelos, éstos fueron probados con muestras externas al conjunto de calibración, es decir, se utilizaron muestras reales, las cuales fueron dopadas con Cr (III) y amortiguadas a pH 4.3 para determinar con estos modelos las concentraciones del catión en ellas, los valores predichos de acuerdo a la curva utilizada, fueron usados para determinar el valor de DEP.

El conjunto de prueba se constituyó por 3 matrices diferentes (agua de la llave, agua embotellada y agua del canal de Cuemanco) cada una de las cuales fue dopada con diferentes concentraciones de Cr (III).

En la tabla 20 se muestran las concentraciones utilizadas para el conjunto de prueba, así como a qué matriz corresponde cada una de ellas.

Matriz	Concentraciones Cr (III) $\times 10^{-6}M$
Agua de la llave	0.38, 1.73 y 2.88
Agua de Botella	0.96, 1.92 y 3.27
Agua de Canal de Cuemanco	0.13, 2.31 y 3.65

Tabla 20. Composición del set de validación.

Se determinó la concentración de cada una de las muestras del conjunto de prueba por triplicado. En la tabla 21 se enlistan los valores promedios encontrados con su

correspondiente desviación estándar utilizando los dos modelos propuestos por espectrometría de IR (curva A y curva B). Estas concentraciones se determinaron utilizando el software del equipo.

concentración real Cr(III) $\times 10^{-6}M$	curva A		curva B	
	Conc. promedio Cr(III) $\times 10^{-6}M$	Desviación estándar $\times 10^{-6}M$	Conc. promedio Cr(III) $\times 10^{-6}M$	Desviación estándar $\times 10^{-6}M$
blanco A	0.72	1.4	0.21	1.2
blanco B	1.88	1.0	1.29	1.0
blanco C	1.76	1.6	1.79	1.4
0.38	1.14	1.4	0.96	1.6
0.96	1.57	0.6	1.71	1.0
1.35	4.57	1.1	4.25	1.0
1.73	-1.20	1.2	-1.04	0.8
1.92	2.10	0.6	1.81	0.7
2.31	3.89	1.3	4.14	0.7
2.89	0.95	1.2	0.84	1.5
3.27	1.81	1.9	1.95	2.0
3.65	3.52	1.1	3.49	0.9

Tabla 21. Concentraciones promedio encontradas de cada una de las muestras, utilizando espectrometría IR.

Con los valores de las concentraciones obtenidas para cada una de las muestras se procedió a calcular el DEP teniendo como resultado lo mostrado en la tabla 22.

DEP	Curva A	Curva B
General	$4.15 \times 10^{-12}$	$2.31 \times 10^{-9}$
Agua de la llave	$5.16 \times 10^{-12}$	$8.49 \times 10^{-10}$
Agua de Botella	$2.67 \times 10^{-12}$	$1.49 \times 10^{-9}$
Agua de Canal de Cuemanco	$5.61 \times 10^{-12}$	$5.11 \times 10^{-9}$

Tabla 22. DEP general y específico de cada una de las curvas de calibración.

Como se mencionó con anterioridad, un valor menor de DEP nos habla de un mejor modelo, sin embargo podemos observar que las concentraciones predichas no muestran coherencia con los datos de las concentraciones reales ya que en varios casos, éstas son mucho mayores que las reales e incluso se reportan valores negativos. Estos resultados ponen en manifiesto que, si bien el modelo se ajusta teóricamente de manera adecuada, solo sucede para muestras que tienen las mismas características que las utilizadas para la elaboración del modelo, aunque en algunos casos la concentración predicha es cercana, los

valores de concentración para los blancos vuelven al método inexacto. Sin embargo, es interesante resaltar la potencialidad del método para su aplicación a la determinación del Cr (III) en muestras complejas de aguas naturales, en donde los niveles de concomitantes se encuentran centenares de veces por encima de la concentración del analito.

El análisis multivariado permite identificar los componentes que responden de manera específica a la presencia del analito, haciendo que las interferencias debidas a la matriz se reduzcan, sin embargo, la limitante del software utilizado no permitió profundizar en este aspecto, ya que los intervalos de análisis solo se podían seleccionar en intervalos continuos, no segmentados, lo cual hubiera permitido eliminar las diferentes señales que son consideradas solamente como ruido.

Si bien los ensayos preliminares para determinar el Cr (III) en las películas poliméricas, no fueron totalmente satisfactorios, son un primer acercamiento a la utilización del análisis multivariado, ya que permite explotar de una manera diferente la espectrometría de IR acoplada a la sorción por extracción en fase sólida utilizando películas poliméricas funcionalizadas.



## 8 Conclusiones y perspectivas.

- La extracción líquido- líquido permite realizar extracciones del catión metálico utilizado en este trabajo de tesis, sin embargo, el uso de un modificador es necesario para evitar la formación de emulsiones que no permitan la correcta separación de fases.
- El sistema de membrana líquida soportada de fibra hueca evidenció dos situaciones, por un lado la eficiencia del sistema DEHPA/DBBP, al mostrar gran poder de preconcentración y la gran influencia que tiene el volumen de la solución aceptora utilizado. Por otro lado, una desventaja asociada a este sistema es que la manipulación resulta complicada, especialmente en el rubro relacionado con la impregnación del soporte, por lo que el dispositivo no resulta práctico para determinaciones en lote.
- Utilizar un sistema de membrana líquida soportada, evidenció el papel determinante que tiene el volumen y la agitación de la solución aceptora. Una conocida desventaja que presentan los sistemas de MLS es la baja estabilidad que presentan debido a la liberación de la fase extractante, contenida por capilaridad en los poros del soporte, a causa de la solubilidad de los componentes o esfuerzos cortantes inducidos por la agitación.
- Utilizar DEHPA en un sistema de membrana polimérica de inclusión, evidenció la gran capacidad que tiene el material polimérico resultante para retener al Cr (III), por lo que se decidió probar dicho material para realizar la preconcentración sobre éste.
- Un punto muy interesante para futuros estudios lo constituye la presencia de flujos osmóticos a través de la PIM en el sistema de flujo, que resultó muy fuertemente dependiente de la composición de la membrana y evidenció las características de asimetría en la preparación de la misma.
- De acuerdo a lo predicho por el diagrama de distribución de especies, utilizando la PP's bajo las condiciones de trabajo descritas, el Cr(III) se encuentra como  $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ , por lo que se podría suponer que el complejo formado por la PP y el Cr(III) es más estable, lo cual se denota en el alto valor del coeficiente de distribución del analito (261.3) que facilita su extracción. Ésta, pese a no ser cuantitativa (38.9 %), permite la preconcentración del Cr (III) con un factor de preconcentración suficientemente

aceptable (117.3) como para determinar al metal en las concentraciones objeto del estudio.

- Las diversas técnicas de inmovilización del extractante resultaron complementarias en el entendimiento de los fenómenos asociados al funcionamiento de los diferentes métodos. Cabe resaltar que el sistema de SLM, que para los fines del trabajo no fue satisfactorio, plantea, sin embargo, una interesante alternativa como método de separación de Cr(III), pues el transporte observado es superior al reportado con otros sistemas de este tipo para este metal.
- Con las diferentes observaciones en cuanto al transporte de Cr(III) estudiando los diferentes sistemas se consideró apropiado proponer como material útil para realizar la preconcentración el polímero mixto constituido en proporciones porcentuales en peso por 40% CTA, 40% NPOE y 20% DEHPA, en donde se realiza una extracción sobre este material. Las diferentes características que se determinaron (%E, D y E) ponen en manifiesto la viabilidad del sistema, ya que mostró tener comportamiento constante a lo largo del intervalo estudiado.
- Si bien los valores encontrados para la validación del método no fueron del todo comparables, sí demuestran que la presencia de los diferentes interferentes contenidos en las matrices tienen un efecto mínimo en las lecturas, ya que los valores calculados se encontraron dentro del mismo orden de magnitud que la concentración real. Claramente el análisis mostró que el parámetro más importante a ajustar fue el intervalo de longitudes de onda a analizar, que repercute directamente en la selectividad del método, y por ende, en su desempeño.
- Aunque el método propuesto no está aún listo para ser utilizado en la determinación de Cr (III) los resultados demuestran que éste tiene potencial para su posterior uso, por lo que dentro de las perspectivas podemos decir que el ajuste estadístico del método debe mejorarse. Una vez realizado esto, algunos parámetros como son el tiempo de agitación, tamaño de la membrana, volumen de la muestra, regeneración de la membrana e interferentes deben ser evaluados para optimizar el método.
- El uso de un sistema de SPE conlleva como ventaja la reducción de la cantidad de disolventes orgánicos necesarios para realizar una separación del metal en solución

acuosa. Por otra parte, al tratarse de un sistema de SPE, la generación de residuos está por completo controlada.

- El resultado de este trabajo plantea una opción novedosa para la determinación de Cr (III) en soluciones acuosas en niveles comparables a la determinación por EEA-PAI y es el primero en su tipo hasta donde la revisión bibliográfica lo permite.

## 9 Referencias.

1. Kirk-Otmer, 1993. *Encyclopedia of Chemical Technology*, Ed. J.W. Sons. Pp 534-610.
2. Xiangbao Long, M.M., Elo Harald Hansen, 2005, An automatic micro-sequential injection bead injection Lab-on- Valve (ISI-BI-LOV) assembly for speciation analysis of ultra trace levels of Cr(III) and Cr(VI) incorporating on-line chemical reduction and employing detection by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **20**: p. 1203-1211.
3. Rupali Rakhunde, L.D.H.D.J., 2012. Chemical Speciation of Chromium in Water: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, **42(7)**: p. 776-810.
4. Ullmann Fritz, Bohnet Matthias, 1993. *Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Ed. Wiley-VCH, Editor. Pp 486-560.
5. El-Shahawi M. S., Abdelmageed M. , 2011. Chemical Speciation of Chromium (III) and (VI) using phosphonium Cation Impregnated Polyurethane Foams Prior to Their Spectrometric Determination. *Analytical Sciences*, **27**: p. 757-763.
6. *Encyclopedia of Analytical Science*, 2005, Ed. Elsevier. Pp 730-741.
7. Marqués M. J., Morales-Rubio A. & de la Guardia M., 2000. Chromium speciation in liquid matrices: a survey of the literature. *Fresenius Journal Analytical Chemistry*, **367**: p. 601-613.
8. Dadfarnia Shayessteh, 2010. Recent development in liquid phase microextraction for determination of trace level concentration of metals- A review. *Analytica Chimica Acta* **658**: Pp. 107-119.
9. Peña-Pereira Francisco, 2009. Miniaturized preconcentration methods based on liquid-liquid extraction and their application in organic ultratrace analysis and speciation: A review. *Spectrochimica Acta*, **64**: Pp. 1-15.
10. Pabby Anil, Rizvi Syed & Sastre Ana, 2009. *Handbook of Membrane Separations, Chemical, Pharmaceutical, Food and biotechnological Applications.*: Ed. CRC Press, E.U.A. Pp 345-409.
11. Kislik Vladimir S. 2010. *Liquid Membranes, Principles & Applications in Chemical Separations & Water Treatment*. E.U.A. Ed. Elsevier. Pp 73-128
12. Tayeb R., Zaghbani A., Tingry S., Seta P. & Dhahbia M. 2007. Carrier-mediated transport of Cr(III) across Lasalocid A-NPOE supported liquid membrane. *Desalination* **204**: Pp 234-240
13. Almeida, M.I.G.S., R.W. Cattrall, and S.D. Kolev, 2012. Recent trends in extraction and transport of metal ions using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, **415-416(0)**: p. 9-23.
14. Long D. Nghiem, P.M., Ian D. Potter, Jilka M. Perera, Robert W. Cattrall & Spas D. Kolev, 2006. Extraction and transport of metal ions and small organic compounds using polymer inclusion membranes (PIMs). *Journal of Membrane Science*, **281**: p. 7-41.
15. Ali Tor, G.A., Harun Muslu, Ahmet Celiktas, Yunus Cengeloglu and Mustafa Ersoz, 2009. Facilitated transport of Cr(III) through polymer inclusion membrane

- with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid (DEHPA). *Journal of Membrane Science*, **329**: Pp 169–174.
16. Joanna Konczyk, 2010. Removal of chromium(III) from acidic aqueous solution by polymer inclusion membranes with D2EHPA and Aliquat 336. *Desalination*, **263**: Pp 211-216.
  17. Kozłowski Cezary A. 2006. Facilitated transport of metal ions through composite and polymer inclusion membranes. *Desalination* **198**: Pp 132–140
  18. Chang Qingyun, Song Shuangju, Wang Yukun, Li Jingci & Ma Jingjun, 2012. Application of graphene as a sorbent for preconcentration and determination of trace amounts of chromium(III) in water samples by flame atomic absorption spectrometry. *Analytical Methods* **4**: Pp 1110–1116.
  19. El-Shahawi M. S., Bashammakh A. S. & Abdelmageed M. 2011. Chemical Speciation of Chromium(III) and (VI) Using Phosphonium Cation Impregnated Polyurethane Foams Prior to Their Spectrometric Determination. *Analytical Sciences* **27**: Pp 757- 763
  20. D. de Juan, 1998. Extracción de cromo con disolventes orgánicos. I parte. Extracción con DEHPA. *Revista de Metalurgia*, **34(3)**: p. 253-260.
  21. *PubChemCompound*. 25 septiembre 2012 10:53; Available from: <http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/summary/summary.cgi?cid=9275>.
  22. El-Nadi, Y.A. and N.E. El-Hefny, 2010. Removal of iron from Cr-electroplating solution by extraction with di(2-ethylhexyl)phosphoric acid in kerosene. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, **49(2)**: p. 159-164.
  23. Ott Emil, 1954, *Cellulose and cellulose derivatives. Vol. 1*. Ed. Interscience Publishers, E.U.A. Pp 70-95.
  24. Zugenmaier, P., 2008. *Crystalline Cellulose and Derivatives, Characterization and Structures. In Wood Science* Ed. Springer. E.U.A. Pp 1-53
  25. Seymour Raimond, 2002. Introducción a la química de los polímeros. Ed. Reverté. España. Pp 28-45
  26. Meyers R.A., 2000. *Applications, Theory and Instrumentation., Encyclopedia of Analytical Chemistry.*, Ed. Wiley. E.U.A. Pp 170-184.
  27. Aparicio, S.M., 2002. Metodologías Analíticas Basadas en Espectroscopia de Infrarrojo y Calibración Multivariante. Aplicación a la Industria Petroquímica. *Tesis doctoral*. Universidad Rovira I Virgili. Tarragona.
  28. Smith, B.C., 2002. *Quantitative Spectroscopy: Theory and Practice*. Ed. Academic Press. E.U.A. Pp 34-61.
  29. Yu Ning, J.L., Wensheng Cai & Xueguang Shao, 2012. Simultaneous determination of heavy metal ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by nano- hydroxyapatite. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **96**: Pp. 289-294.
  30. Jihui Li, Y.Z., Wensheng Cai & Xueguang Shao, 2011. Simultaneous determination of mercury, lead and cadmium ions in water using near-infrared spectroscopy with preconcentration by thiol-functionalized magnesium phyllosilicate clay. *Talanta*, **84**: Pp 679-683.
  31. Klaus Danzer, 2004. Guidelines for calibration in Analytical Chemistry. Part 2. Multispecies Calibration. *Pure Applied Chemistry*, **76(6)**: Pp 1215-1225.
  32. Jurgen Swerts, P.V.E.a.P.G., 1993. Partial Least Squares Techniques in the Energy-Dispersive X-ray Fluorescence Determination of Sulfur-Graphite Mixtures. *Analytical Chemistry*, **65**: Pp 1181-1185.

33. Massart, F.E.a.D.L., 2001. Multivariate calibration with Raman data using fast principal component regression and partial least squares methods. *Analytica Chimica Acta*, **450**: Pp 123-129.
34. Yunier E. Tejada Rodríguez, V.G.O., Jesús E. Sánchez García y Ramón Carrasco Velar., 2012. Utilización combinada de métodos exploratorios y confirmatorios para el análisis de la actividad antibacteriana de la cefalosporina (parte II). *Revista Investigación Operacional*, **32(1)**: Pp 114-120.
35. Martens H, N.T., *Multivariate Calibration*. 1989, Ed. Wiley. Chichester, UK. Pp 15-42.
36. Varmuza, K. and Filzmoser P., 2009. *Introduction to Multivariate Statistical Analysis in Chemometrics*, Ed. CRC Press. Pp 15-32
37. Ibana, 2003. The solvent extraction and stripping of chromium with Cyanex272. *Minerals Engineering*, **16**: Pp 237–245.
38. Gulsin Arslan, A.T., Yunus Cengeloglu, Mustafa Ersoz, 2009. Facilitated transport of Cr(III) through activated composite membrane containing di- (2-ethylhexyl) phosphoric acid (DEHPA) as carrier agent. *Journal of Hazardous Materials*, **165**: Pp 729–735.
39. Paweł Religa, 2009. Kinetics of Chromium(III) Transport Through a Liquid Membrane Containing DNNSA as a Carrier. *International Journal of Molecular Sciences*, **10**: Pp 964-975.
40. Xue Y.K. 2003. Extraction of Zinc and Chromium(III) and Its Application to Treatment of Alloy Electroplating Wastewater. *Separation Science and Technology*, **38(2)**: Pp 405–425.
41. B.D. Pandey, 1996. Extraction of chromium(III) from spent tanning baths. *Hydrometallurgy*, **40**: Pp 343-357.
42. Religa, R.G.a.P., , 2007. Transport mechanism of chromium(III) through the unmixed bulk liquid membrane containing dinonylnaphthalenesulfonic acid as a carrier. *Journal of Membrane Science* **289**: Pp 187–190.
43. Coca, J. Díez. F.V & M.A. Morís, 1990. Solvent extraction of molybdenum and tungsten by Alamine 336 and DEHPA. *Hydrometallurgy*, **25(2)**: Pp 125-135.
44. Casarrubias, María de Lourdes, 2003. Recuperación de As(V) mediante compuestos organofosforados de matrices ácidas. *Tesis doctoral*. UNAM, México, Distrito Federal.
45. Flores, Ana Nelly, 2011. Desarrollo de un dispositivo de membrana líquida soportada de fibra hueca (MLS-HF) para la preconcentración de Pb(II) y metales concomitantes de soluciones acuosas. *Tesis doctoral*. UNAM, México, Distrito Federal.
46. Jönsson, J.L, 2007. Development of a simple hollow fibre supported liquid membrane extraction method to extract and preconcentrate dinitrophenols in environmental samples at  $\text{ng L}^{-1}$  level by liquid chromatography. *Journal of Chromatography A*, **1152**: Pp 226–233.
47. Wiczorek, P., J.Å. Jönsson, and L. Mathiasson, 1997. Extraction of dansylated amino acids using the supported liquid membrane technique. *Analytica Chimica Acta*, **337(2)**: Pp. 183-189.
48. Wiczorek, P., J.Å. Jönsson, and L. Mathiasson, 1997. Concentration of amino acids using supported liquid membranes with di-2-ethylhexyl phosphoric acid as a carrier. *Analytica Chimica Acta*, **346(2)**: Pp 191-197.

49. Barreto Minerva, 2010. Desarrollo y caracterización de nuevas membranas híbridas de intercambio protónico para su aplicación en celdas de combustible., *Tesis doctoral*. UNAM, México, Distrito Federal.
50. Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis E 1655 – 05, 2005.
51. Massart and J. Smeyers-Verbeke . 1998. *Straight line regression and calibration, in Data Handling in Science and Technology*, Ed.Elsevier. E.U.A. Pp 171-230.