

00523
51



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Separación de Pb(II) y Cd(II) utilizando
D2EHPA y un silsesquioxano como
material adsorbente”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICO

P R E S E N T A

MARIANO SÁNCHEZ CASTELLANOS



EXAMENES PROFESIONALES
MEXICO, D.F. FACULTAD DE QUÍMICA 2003



A



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.

**TESIS CON
FALLA DE
ORIGEN**

Jurado Asignado

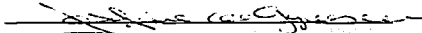
Presidente	Profra. Josefina de Gyves Marciniak
Vocal	Profra. Maria del Carmen Sansón Ortega
Secretario	Prof. Carlos Mauricio Castro Acuña
1º. Suplente	Prof. José Federico del Río Portilla
2º. Suplente	Prof. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero

Sitio donde se desarrolló el tema:

Laboratorio 113. Métodos de Separación Inorgánicos. Departamento de Química Analítica. Facultad de Química.

Asesor del tema

Dra. Josefina de Gyves Marciniak



Sustentante

Mariano Sánchez Castellanos



Este trabajo se llevó a cabo gracias al apoyo de los siguientes proyectos e instituciones de los cuales estaré ampliamente agradecido:

Dirección General de Asuntos del Personal Académico (IN106000 e IN106802)

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (38061-U)

Facultad de Química.

Un agradecimiento especial a los miembros del H. Jurado por el tiempo invertido en la revisión de este trabajo y los comentarios realizados al mismo.

A mi madre: Gracias por ser un ejemplo durante estos cinco años y por creer en mí en todo momento. Te quiero mucho Juana (mi ama).

Graciela, Guadalupe y Verónica: son las mejores hermanas.

Dedicada con mucho cariño para Eduardo, Jonathan Alexis, Arturín, José Luis y Gerardo por ser los mounstritos que mas quiero.

Arturo y Adán: Gracias por estar con las personas que más quiero (mi madre, sobrinos y hermanas).

Agradezco infinitamente a la Dra. Josefina de Gyves Marciniak, creer en mí al iniciar este trabajo. Fue una experiencia muy enriquecedora.

Al Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel Guerrero por hacer muy agradable el trabajo en el laboratorio 113. Y que decir de Lau con su apoyo incondicional.

A la FLAG y todas las personas involucradas con este increíble proyecto. Gracias por ayudarme a realizar mi sueño.

A Jose Antonio, Herlinda, Arturo (eres un gran amigo), Adriana y Toño por adoptarme y apoyarme en los momentos que más lo necesite en esta ciudad.

A mis amores imposibles Mónica, Laura y Rosana.

Al Dr. Carlos Amador por sus pláticas únicas y super agradables.

A mis amigos Juan Pablo, Eugenio y Tomás por ser grandes ejemplos de perseverancia.

A Ma. Elena y Nelly por iniciarme en esto de la ciencia.

A todos los compañeros del laboratorio 113, por aguantar mi tiradero (bueno, y a mí también).

A Rodrigo, Ricardo, Mario con quienes he compartido momentos inolvidables.

A mi amiga la guerrence.

A el Mair por ser un buen cuate, cómplice y roommate.

Y no por último menos importante a Zaid por hacerme tan feliz.

Si veces podemos pasarnos años sin vivir en absoluto, y de pronto toda nuestra vida se concentra en un solo instante.

Oscar Fingal O'Flahertie Wills Wilde

F

Índice

I. Introducción.	1
1. Antecedentes.....	1
II. Objetivos e Hipótesis.	5
1 Generales.....	5
2 Específicos.....	5
3 Hipótesis.....	5
III. Fundamentos Teóricos.	6
1. Silicio.....	6
1.1 El silicio... ¿una nueva alternativa o ciencia ficción?.....	6
1.2 Silsesquioxanos.....	7
2. Adsorción de solutos.....	10
2.1 Isotermas de adsorción y sus modelos.....	10
2.2 Cinética de adsorción.....	11
3. D2EHPA como extractante.....	13
3.1 Características del D2EHPA y los derivados alquilfosfóricos del ácido fosfórico.....	13
3.2 Extracción líquido-líquido de Pb(II) y Cd(II)	14
IV. Experimental.	16
1. Reactivos.....	16
2. Equipos.....	16
3. Material adsorbente.....	17
3.1 Preparación.....	17
3.2 Determinación de D2EHPA.....	17
4. Experimentos de adsorción.....	18
4.1 Ión acetato.....	18

4.2 Isotermas de adsorción.....	18
4.3 Cinética de adsorción.....	18
5 Separación de Pb(II)/Cd(II).....	19
V. Resultados y discusión.	20
1. Caracterización del material.....	20
1.1 Resonancia magnética nuclear NMR ³¹ P y ²⁹ Si.....	20
1.2 Espectroscopia de infrarrojo FT-IR.....	20
2. Adsorción de plomo en el material preparado.....	23
2.1 Equilibrio de adsorción.....	23
2.2 Cinética de adsorción.....	24
2.3 Isotermas de adsorción.....	26
3. Separación Pb(II)/Cd(II).....	29
VI. Conclusiones.	31
Apéndice	33

I. Introducción.

1. Antecedentes.

La remoción de metales pesados antes de descargar aguas residuales es importante no solo para la protección del medio ambiente, sino porque en muchos casos representa un beneficio económico al recuperar recursos minerales no renovables.

Existen dos propuestas para la remoción de los iones metálicos pesados de disoluciones acuosas dependiendo de la concentración en la que los elementos se encuentren presentes. En altas concentraciones pueden ser convertidos a hidróxidos, precipitados, y removidos por filtración; contrariamente, a bajas concentraciones de metal, pueden ser removidos de la fase acuosa utilizando otros métodos como son intercambio iónico, resinas impregnadas, extracción líquido-líquido, membranas (líquidas soportadas, poliméricas de inclusión) y adsorción.

El plomo y el cadmio son dos metales que tienen muchos usos a nivel industrial y en gran cantidad de consumibles como baterías, recubrimientos metálicos y plásticos. Ambos metales son reconocidos como elementos tóxicos y de aquí la importancia de llevar a cabo la separación. Recientemente se ha informado la separación de estos dos metales mediante sistemas de membranas líquidas soportadas (MLS) y membranas poliméricas de inclusión mediante Kelex 100 como acarreador selectivo para plomo¹. En este trabajo se obtuvo un factor de separación* de 140 utilizando una concentración de cadmio 50 veces más alta que la de plomo en un tiempo de 130 minutos. También ha sido reportada la separación

* El factor de separación en extracción líquido-líquido se define como $S_{Pb,Cd} = \frac{[Cd(II)]_{ac} [Pb(II)]_{org}}{[Cd(II)]_{org} [Pb(II)]_{ac}}$ y su analogía en sistemas de membranas líquidas soportadas se hace utilizando la concentración de la fase de alimentación y la de recuperación sustituyendo las concentraciones de la fase acuosa y orgánica respectivamente².

PAGINACIÓN DISCONTINUA

de estos dos metales mediante extracción no dispersiva utilizando membranas y D2EHPA como extractante, obteniendo tan solo un factor de separación de 15.5³. Aunque estos dos trabajos son una buena alternativa para la separación de plomo y cadmio, presentan algunas desventajas como son el alto tiempo de proceso y la poca estabilidad de los sistemas de membrana.

Para la separación de éstos y otros metales tóxicos se ha desarrollado el uso de materiales adsorbentes que presentan una mayor estabilidad y que requieren menor tiempo en su manipulación; por esto, se ha incrementado el uso, síntesis y funcionalización de compuestos a base de silicio.

La sílica gel es un buen soporte sólido dada su estabilidad mecánica y química. Una gran variedad de ligantes quelatantes han sido utilizados para modificar la superficie de la sílica gel y utilizarla como material adsorbente. La sílica gel funcionalizada con 2-hidroxi-5-nonilacetofenoneoxima⁴ y con 8-hidroxiquinoleína⁵ se han utilizado para la extracción selectiva de cobre; con rasacetofenona se ha logrado recuperar y preconcentrar metales como Pb(II), Ni(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Cu(II) y Co(II) para su determinación por espectrometría de absorción atómica de flama (FAAS)⁶. El mercurio se ha conseguido separar selectivamente de Cd(II) y Cu(II) utilizando sílica porosa funcionalizada⁷ o también se ha podido recuperar utilizando membranas de octadecil-sílica⁸. En 1992 se preparó un silsesquioxano por poli-condensación de $\text{RSC}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ para la adsorción de Au(III), Pt(IV) y Pd(II)⁹.

Además de estos adsorbentes, otros más preparados mediante la técnica de sol-gel se han utilizado no sólo para separaciones de iones metálicos sino como catalizadores¹⁰ o como sensores de disolventes e iones metálicos¹¹.

El D2EHPA, ácido bis(2-etilhexil)fosfórico, es un compuesto organo-fosforado que se ha utilizado para la extracción líquido-líquido de diversos iones metálicos como Fe(III), In(III), Zn(II), Pb(II), Cd(II), As(III), Al(III), Co(II), U(VI),

entre otros. El hecho de presentar esta gran funcionalidad, ha impedido en muchos casos que este compuesto pueda ser utilizado como un extractante selectivo en la extracción líquido-líquido de distintas mezclas metálicas. La mezcla de plomo y cadmio no es la excepción presentando un coeficiente de separación de 0.87 en medios nitrato ³.

En la literatura se encuentra reportado el uso de una resina de intercambio iónico a base de sílica, la cual se utiliza para la extracción selectiva de elementos pesados como Am(III), U(VI) y Pu(IV)¹². Se encontró que un compuesto con fósforo es lo que otorga la propiedad de intercambio al material; también se realizó el estudio de los complejos de coordinación de los metales con el compuesto fosforado.

En el presente trabajo se realizó la separación de Pb(II) y Cd(II) en medio ácido (pH=5.5 y [AcO⁻]=0.005 mol/L), mediante extracción líquido-sólido, utilizando como material adsorbente el D2EHPA en un silsesquioxano preparado a partir de etiltriclorosilano. El proceso de extracción se monitoreó mediante espectroscopía de absorción atómica de flama. Mediante el empleo de técnicas espectroscópicas como infrarrojo y resonancia magnética nuclear se comprobó que el extractante queda ocluido dentro de la red polimérica, lo que da lugar a que la estequiometría del equilibrio de extracción cambie en la relación metal:extractante a 1:1, comparado con el equilibrio de extracción líquido-líquido donde esta relación es de 1:2, permitiendo así la separación de Pb(II) y Cd(II). Además se propuso un modelo empírico para explicar la cinética de adsorción del Pb(II), así como las isotermas de adsorción obtenidas a diferentes valores de pH.

¹ J.C. Aguilar, M. Sánchez-Castellanos, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Cd(II) and Pb(II) extraction and transport modeling in SLM and PIM systems using Kelex 100 as carrier, *J. Membr. Sci.* 190 (2001) 107-118.

- ² Julio Cesar Aguilar Cordero, Extracción y transporte de cadmio (II) y plomo (II) mediante acarreadores selectivos en sistemas de membranas líquidas soportadas, Tesis para obtener el grado de doctor en ciencias químicas. Facultad de Química, UNAM, 2001.
- ³ A. Escobar, K. A. Schimmel, E. Rodríguez de San Miguel, J. de Gyves, Hollow-fiber dispersion-free extraction and stripping of Pb(II) in the presence of Cd(II) using D2EHPA under recirculating operation mode, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, en prensa, 2003
- ⁴ J. S. Kim, J. Yi, The Removal of Copper Ions from Aqueous Solutions Using Silica Supports Immobilized with 2-Hydroxy-5-nonylacetophenoneoxime, *Sep. Sci. Technol.* 34 (1999) 2957.
- ⁵ J. P. Bernal, E. Rodríguez de San Miguel, J. C. Aguilar, G. Salazar, J. de Gyves, Adsorption of metallic cations on silica gel-immobilized 8-hidroxyquinoline, *Sep. Sci. Technol.* 35 (10) 1661-1679 (2000)
- ⁶ A. Goswami, A. K. Singh, Silica gel functionalized with rasacetophenone: synthesis of a new chelating matrix and its application as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination, *Anal. Chim. Acta* 454 (2002) 229-240.
- ⁷ B. Lee, Y. Kim, H. Lee, J. Yi, Synthesis of functionalized porous silica via templating method as a heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents, *Micropor. Mesopor. Mater* 50 (2001) 77-90.
- ⁸ Y. Yamini, N. Alizadeh, M. Shamsipur, Solid phase extraction and determination of ultra trace amounts of mercury(II) using octadecyl silica membrana disks modified by hexathia-18-crown-6-tetraone and cold vapour atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 355 (1997) 69-74.
- ⁹ M. G. Voronkov, N. F. Chernov, O. M. Trofimova, New organosilicone sorbents based on polyheteryllthiomethylsilsesquioxanes, *Dokl. Akad. Nauk* 1992 326(5) 827-830.
- ¹⁰ F. Gelman, D. Avnir, H. Schumann, J. Blum, Sol-gel entrapped $Rh_2Co_2(CO)_{12}$ catalyst precursor for efficient arene hydrogenation, *J. Mol. Catal. A* 171 (2001) 191-194.
- ¹¹ S. Wallington, T. Labayan, A. Poppe, J. D. Wright, Sol-gel entrapped material for optical sensing of solvents and metal ions, *Sensors and Actuators B* 38-39 (1997) 48-52.
- ¹² J. V. Beintz, C. W. Williams, Metal ion coordination studies on a silica-based ion exchange resin before and after heating, *Sol. Extr. Ion Exch.* 2001, 19 (4), 699-723.

II. Objetivos e Hipótesis.

1 Objetivo general.

- Desarrollar y caracterizar un material adsorbente a base de un clorosilano y un compuesto organo-fosforado que permita realizar la separación selectiva Pb/Cd de medios acuosos.

2 Objetivos específicos.

- Inmovilizar D2EHPA en una matriz preparada con un organo-silano para llevar a cabo la separación de plomo y cadmio.
- Caracterizar el material adsorbente por técnicas como FT-IR y RMN de ^{29}Si y ^{31}P .
- Proponer el equilibrio mediante el cual se lleva a cabo la adsorción de Pb(II).
- Estudiar y proponer un modelo que explique la cinética de adsorción del plomo por el adsorbente.
- Evaluar la capacidad máxima de adsorción del material utilizando las isotermas a distintos valores de pH.
- Llevar a cabo la separación de plomo y cadmio utilizando distintas relaciones de concentración de ambos elementos en medio nitrato.

3 Hipótesis.

El desarrollo de un material en el cual se encuentre ocluido el D2EHPA permitirá que el equilibrio de adsorción sea distinto al de la extracción líquido-líquido permitiendo de esta manera llevar a cabo la separación de Pb(II) y Cd(II) utilizando este ácido orgánico.

III. Fundamentos Teóricos.

1. Silicio.

1.1 El silicio... ¿una nueva alternativa o ciencia ficción?

La definición que nos da el Diccionario de la Real Academia de la Lengua Española no deja lugar a dudas; el carbono es el elemento fundamental para la existencia de la vida. Sin embargo, lanzar una hipótesis con una única confirmación experimental es muy arriesgado, al menos desde el punto de vista científico. La existencia de otras formas de vida, fuera de nuestro planeta, podría obligarnos a cambiar la definición de la misma. La ciencia ficción, en su deseo de ir un poco más allá, ya nos ha proporcionado diferentes especies alienígenas cuya química no se basa en el carbono.

Las propiedades de un elemento químico están determinadas por la distribución de los electrones en su capa más externa. Ello significa que todos los elementos situados en la misma columna de la tabla periódica tienen propiedades semejantes, puesto que comparten la misma distribución electrónica en esa última capa. Por lo tanto, el silicio, situado justo debajo del carbono, es el elemento que más similitudes presenta con él. Este fue, probablemente, el pensamiento del guionista de la serie *Star Trek* cuando la tripulación del U.S.S. Enterprise acudió al planeta Janus IV para ayudar a los mineros amenazados por "el Horta", una extraña forma de vida basada en el silicio¹³.

Lamentablemente, la sustitución de un elemento por otro no es tan sencilla. La química del silicio está dominada por el enlace Si-O (los silicatos son los óxidos más abundantes en la corteza terrestre) frente a la estabilidad del enlace C-C que permite la formación de largas y complejas cadenas. Sin embargo, las últimas investigaciones en este campo proponen una solución ingeniosa. En lugar de quedarse bloqueados ante una pregunta sin respuesta se debe enfocar el problema

desde otro punto de vista ¿Para qué basarse en la bioquímica tradicional? ¿Por qué no utilizar las bondades del enlace de Si-O en lugar de lamentar su existencia?

Las tareas básicas de la vida son posibles gracias a las enzimas, que no son sino una serie de catalizadores (moléculas formadas por una unión entre un ion y un metal) con sus correspondientes soportes (las proteínas). La naturaleza ha desarrollado toda una colección de ellos, cada uno especializado en una función, como por ejemplo la hemoglobina, encargada del intercambio del oxígeno o las ferridoxinas cuya misión es la transferencia electrónica. La idea original consiste en sustituir estas enzimas por moléculas basadas en el silicio¹⁴.

La ciencia ficción ya había sido pionera en la utilización parcial de compuestos de silicio en un ser vivo. Como se describe en la autopsia del primer vector del monstruo en *Alien: el 8º pasajero* de Ridley Scott, su sangre, formada por "ácido molecular", podía circular por el interior de su cuerpo sin destruir los tejidos gracias a las estructuras polisiliconadas de sus conducciones. También el empleo de estas siliconas en el recubrimiento externo le permitía sobrevivir en una amplia variedad de ambientes... incluyendo el vacío espacial¹⁵.

1.2 Silsesquioxanos.

El término silsesquioxano se refiere a cualquier estructura con fórmula empírica R_3SiO_2 donde R es H ó cualquier grupo alquílico ó arílico. La estructura de los silsesquioxanos ha sido reportada como estructura al azar, estructura de escalera, estructura de jaula y estructura parcial de jaula (Fig. 1). La síntesis de estos compuestos se lleva a cabo -principalmente- a través de triclorosilanos o alcoxisilanos¹⁶.

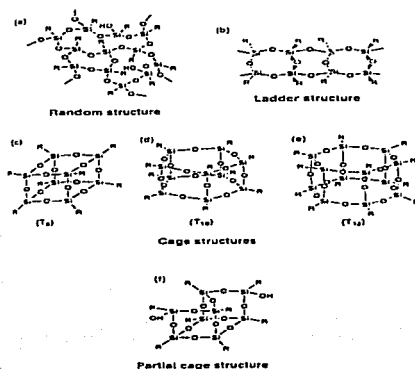


Figura 1. Estructura de silsesquioxanos.

Los clorosilanos son compuestos que son muy reactivos dada la gran electronegatividad del cloro, presentando gran susceptibilidad a ataques nucleofílicos¹⁷. Este hecho permite que muchos de los silsesquioxanos sean preparados únicamente por hidrólisis de los compuestos clorados con un exceso de agua (fig. 2).

La figura 2 muestra las reacciones de formación de silanoles, y reacciones de condensación involucradas en la formación del enlace Si-O-Si de los silsesquioxanos.

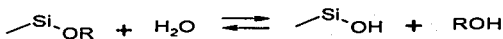
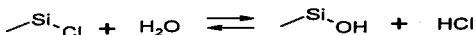
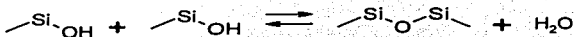
Hidrólisis**Condensación**

Figura 2. Etapas de las reacciones de formación del enlace Si-O-Si de los silsesquioxanos.

Los silsesquioxanos juegan un papel importante en el desarrollo de soportes heterogéneos en sistemas catalíticos de metales de transición; por mencionar una de sus aplicaciones más importantes. El fenilsilsesquioxano y el metilsilsesquioxano son dos compuestos que han sido ampliamente caracterizados y utilizados. En el caso de estos dos compuestos se puede diferenciar la estructura de jaula y la de escalera a partir de una o dos bandas características en ciertas regiones de los espectros de IR. La resonancia magnética nuclear de sólidos de ^{29}Si en el caso del fenilsilsesquioxano no ayuda a discernir entre las posibles estructuras ya que todos los espectros presentan una banda ancha en -80ppm. El metilsilsesquioxano en esta misma técnica muestra una banda ancha en -65ppm y una delgada en -55ppm que son asignadas a CH_3SiO_2 y $\text{CH}_3\text{Si}(\text{OH})\text{O}_2$ respectivamente¹⁸.

2. Adsorción de solutos.

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria química y en el laboratorio.

Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente; el proceso inverso a la adsorción se conoce como desorción.

Los procesos de adsorción en donde se ve involucrado un enlace químico se denomina adsorción química o quimiadsorción. La formación de enlaces durante la adsorción química hace que el proceso sea más selectivo, es decir, que dependa marcadamente de la naturaleza de las sustancias involucradas.

2.1 Isotermas de adsorción y sus modelos.

La cantidad de material adsorbido de un sistema depende de la temperatura y la presión o la concentración del adsorbato. Si la temperatura se mantiene constante durante el experimento, el grado de adsorción puede estudiarse como función de la presión o la concentración y generar así lo que se conoce como una isoterma de adsorción¹⁹.

El modelo para las isotermas de adsorción más utilizado es el de Langmuir²⁰, el cual se obtiene por combinación de la velocidad de adsorción y desorción

$$\frac{d\theta_t}{dt} = k_{ads} C_t N(1 - \theta_t) - k_d N \theta_t$$

donde N es el número máximo de sitios de adsorción ocupados por el adsorbato, θ_t , definida como $\theta = n_{eq}/n_{max}$ en el cual n_{max} es la capacidad máxima de adsorción y n_{eq} es la cantidad de ion metálico adsorbido en el material, C_t es la concentración

del adsorbato en la disolución al tiempo t , y por último K_{ads} y K_{des} son las constantes cinéticas de adsorción y desorción.

Cuando el proceso de adsorción alcanza el equilibrio la ecuación anterior se convierte en

$$\theta = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

donde $K_L = K_{ads}/K_{des}$ es la constante de Langmuir.

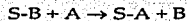
2.2 Cinética de adsorción.

La cinética de adsorción de diversos iones metálicos ha sido ampliamente estudiada^{20,21,22}. En la aproximación cinética de Helfferich's se define $F_t = [\overline{M}]_t / [\overline{M}]_{eq}$ con el cual se obtiene el siguiente modelo cinético para la adsorción de iones metálicos.

$$\ln(1 - F) = -[k_{ads}(W/V) + k_{des}]t = -Kt$$

Con W la masa de adsorbente y V el volumen de la fase acuosa respectivamente. Este modelo ha sido utilizado exitosamente para la adsorción de cationes metálicos sobre sílica gel orgánicamente modificada⁵ y, recientemente, para la adsorción de U(VI) sobre un adsorbente macroporoso polimérico fibroso²¹.

También recientemente se propuso un modelo empírico para la adsorción de litio²² en un intercambiador iónico. Este modelo se basa en un equilibrio de la forma



Donde S representa el sitio en donde puede ser intercambiada la partícula B por A , en el cual se propone una ley cinética de la siguiente forma

$$-\frac{dC}{dt} = k_a C^n (1 - \theta)^n - k_d \theta^n$$

que involucra el proceso de adsorción y desorción; cabe mencionar que en este artículo no se discute la influencia de las constantes de adsorción y desorción por efectos como el pH o la concentración de algún ion en la solución.

En el presente trabajo dado que se observa una influencia del pH se propone un modelo simple que toma en cuenta este parámetro. Por lo tanto el modelo que se propone es de la forma

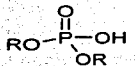
$$-\frac{dC}{dt} = k_1 C^n [H^+]^{n_1} (1-\theta)^{n_2} - k_2 [H^+]^{n_3} \theta^{n_4}$$

Cabe aclarar que el término de protones relacionados con n_2 se refiere a la concentración del ion hidrogeno en la disolución y el término de n_4 es de los protones presentes en la fase sólida.

3. D2EHPA como extractante.

3.1 Características del D2EHPA y los derivados alquilfosfóricos del ácido fosfórico.

Dentro del grupo de extractantes derivados del ácido fosfórico, los ácidos alquilfosfóricos han probado ser los más versátiles, especialmente el ácido bis(2-etilhexil) fosfórico, D2EHPA (Figura 3).



R= 2-etilhexil

Figura 3. Estructura del ácido bis(2-etilhexil)fosfórico.

Este extractante ha sido ampliamente utilizado en extracción líquido-líquido por su alta estabilidad química, cinética de extracción sencilla, baja solubilidad en fase acuosa y bajo costo, entre otras características.

Las propiedades extractivas de los compuestos organo-fosforados ácidos residen en el grupo P(O)OH. Un hecho que afecta notablemente la extracción con estos compuestos es la posibilidad que presentan como ácidos para formar polímeros en fase orgánica dependiendo de la polaridad y de la factibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de extractante y disolvente. Así, el D2EHPA tiende a dimerizar en disolventes de baja polaridad²³.

Por otra parte, la naturaleza del sustituyente alquílico o arílico afecta la naturaleza ácida del extractante, la cual disminuye a medida que aumenta el tamaño de la cadena, situación que afecta adversamente la extracción de metales con estos compuestos²⁴.

3.2 Extracción líquido-líquido de plomo y cadmio.

La figura 4 muestra las curvas de extracción obtenidas de un trabajo previamente realizado utilizando medios nitrato²⁵; en esta se puede observar que la separación Pb(II)/Cd(II) no es posible mediante la extracción líquido-líquido utilizando el D2EHPA como extractante e iguales concentraciones de plomo y cadmio ($10^{-4}M$) en todo el intervalo de pH.

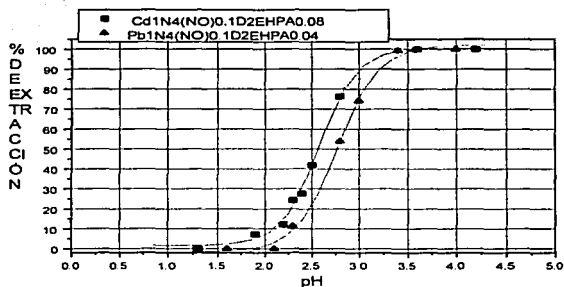


Figura 4. Curvas de extracción líquido-líquido de Pb(II) y Cd(II) utilizando D2EHPA como extractante en keroseno.

Las graficas de $\text{Log}D=f(\text{pH})$ y $\text{Log}D=f([\text{D2EHPA}])$ demuestran que el equilibrio mediante el cual se lleva a cabo la extracción líquido-líquido es el siguiente:



donde $n=2$ o 4 dependiendo del pH y de la concentración del extractante.

- ¹³ El diablo en la oscuridad (The evil in the dark), Guión: G.L. Coon, Star Trek, serie clásica
- ¹⁴ N. Herron, Toward Si-based life: zeolites as enzyme mimics, *Chemtech*, 19, 542 (1989)
- ¹⁵ Alien el 8º pasajero (Alien), D: Ridley Scott, G: Dan O'Bannon, 20th Century Fox
- ¹⁶ R. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, Silsesquioxanes, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1409-1430.
- ¹⁷ Michael A. Brook, *Silicon in Organic, Organometallic, and Polymer Chemistry*, Wiley: New York, 2000.
- ¹⁸ G. E. Maciel, M. J. Sullivan, D. W. Sindor, *Macromolecules* 1981, 14, 1607.
- ¹⁹ Iván Tuvert, Vicente Talanquer, Sobre Adsorción, *Educación Química*, 8[4] (1997) 186-190.
- ²⁰ K. Singh, S. Moham, Kinetic studies of the sucrose adsorption onto an alumina interface, *Applied Surface Science*, **en prensa**.
- ²¹ A. Zhang, T. Asakura, G. Uchiyama, The adsorption mechanism of uranium(VI) from seawater on a macroporous fibrous polymeric adsorbent containing amidoxime chelating functional group, *Reactive & Functional Polymers*, **en prensa**.
- ²² A. Naverrete-Guijosa, R. Naverrete-Casas, C. Valenzuela-Calahorro, J.D. López-González and A. García-Rodríguez, Lithium adsorption by acid and sodium amberlite, *J. Colloid. Interface Sci.* **en prensa**.
- ²³ J. R. Ferraco, D.F. Peppard, *Nucl. Sci. Eng.* 16, 389, (1963)
- ²⁴ C. A. Blake, K. B. Brown and C. F. Coleman USAEC, Report ORNL-1903 (1955). Citado por G. M. Ritcey and A. W. Ashbrook, *Solvent Extraction: Principles and applications to process metallurgy. Part I*, Elsevier Science Publishers B. V., Amsterdam 1984. pag 230.
- ²⁵ Escobar Ramos, Armando. "Extracción de Pb(II) y Cd(II), mediante membranas líquidas soportadas, usando D2EHPA como acarreador" Tesis de Maestría (Química Analítica), Facultad de Química, UNAM, 1999.

IV. Experimental.

1. Reactivos.

- Etiltriclorosilano (Aldrich 99%)
- ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) (Aldrich 97%)
- ácido 4-morfolinetasulfónico (MES) (Aldrich 98%)
- 3-Bis[tris (hidroximetil) metilamino] propano (TRIS) (Aldrich 99+%)
- ftalato ácido de potasio (Aldrich 99.95-100.05%)
- acetato de sodio (Aldrich 99%)
- ácido cloroacético (Aldrich 99+%)
- nitrato de cadmio (Baker 99.1%)
- nitrato de plomo (II) (Aldrich 99+%)
- éter etílico (J.T. Baker 99.9%)
- ácido nítrico (J.T. Baker 65.4%)
- hidróxido de sodio (Aldrich 99.99%)

2. Equipos.

Los espectros de IR se obtuvieron usando un espectrofotómetro FT-IR Perkin-Elmer modelo 1605. Para la medición de los espectros de RMN de ^{31}P y ^{29}Si de líquidos se utilizó un espectrómetro Varian Unity Inova de 300MHz. En el caso de fósforo se utilizó H_3PO_4 como referencia externa y CD_2Cl_2 como disolvente, para el silicio se utilizó TMS como referencia interna. En el caso de las muestras sólidas se utilizó un equipo Bruker ASX300 y los mismos compuestos que en el caso de líquidos como referencia.

La concentración de los metales (plomo, cadmio) fue determinada por espectrometría de absorción atómica de flama (Perkin Elmer 3100) utilizando las condiciones mostradas en la tabla 1.

Accesorio o condición	Plomo	Cadmio
Tipo de lámpara	Cátodo hueco	Cátodo hueco
Longitud de onda nominal (nm)	217	228.8
Apertura de rendija espectral (nm)	0.7	0.7
Accesorio de impacto	Mezclador de flujo	Mezclador de flujo
Quemador de flama	Aire-acetileno	Aire-acetileno

Tabla 1. Condiciones utilizadas en el equipo de absorción atómica para la determinación de Pb(II) y Cd(II)

Las mediciones de pH se realizaron con un pH-metro Metrohm modelo 620 con un electrodo combinado Orion 9103 BN. También se empleó un agitador mecánico marca Burell, modelo 75 para realizar los experimentos de adsorción. El material preparado se molió en un molino Spex Mixer 800.

3. Material adsorbente.

3.1 Preparación.

A 10mL de etiltriclorosilano disueltos en 30mL de éter etílico anhidro se agregaron 19mL de D2EHPA, se pusieron en agitación durante dos horas y posteriormente se añadió un exceso de agua. La mezcla resultante se extrajo con 30mL de éter etílico; la fase orgánica se dejó evaporar y el líquido resultante se colocó en una estufa a 90°C por 72 horas. El material obtenido se molió por 5 minutos y se utilizó de esta forma para los experimentos de adsorción.

3.2 Determinación de D2EHPA.

Se disolvieron 0.1125g del material en heptano hasta completar a 25mL de disolución. Utilizando disoluciones patrón de D2EHPA (10^{-3} -0.1M) en este mismo disolvente y espectroscopia de infrarrojo se determinó la concentración del

compuesto organo-fosforado en la solución preparada usando el software quimiométrico Spectra Quant+ de Perkin Elmer.

4. Experimentos de adsorción.

4.1 Ion acetato.

Para determinar el efecto de la concentración del ion acetato en la adsorción del metal, se utilizaron disoluciones $10^{-3}M$ de Pb(II) y se varió la concentración de acetatos. Se utilizaron 25mL de disolución acuosa y 0.0150g de material. Se agitó por 45 minutos y se determinó la concentración de Pb(II) antes y después del tiempo mencionado.

4.2 Isotermas de adsorción.

Para obtener las isotermas de adsorción se colocaron 0.0150g del material en 25mL de disolución acuosa con distintas concentraciones de metal (0.28-1.4mM), se agitó durante 45 minutos y se utilizó $[Ac^-]=0.005mol/L$. Estos experimentos se realizaron a tres distintos valores de pH utilizando las siguientes disoluciones amortiguadoras de pH.

- pH=3 ácido cloroacético 0.05M
- pH=5 MES 0.05M
- pH=6 MES 0.05M

Se midió la concentración del ion metálico antes y después de los 45 minutos de agitación.

4.3 Cinética de adsorción.

Se colocaron 0.0500g del material, se pusieron en agitación con 50mL de disolución utilizando distintas concentraciones de Pb(II) y utilizando un pH=5.0

con $\text{AcOH}/\text{AcONa } C_T=0.05\text{mol/L}$, se tomaron alícuotas al inicio y después de 1, 2.5, 5, 10, 15, 20, 30, 45 y 60 minutos para monitorear la cantidad de plomo remanente en la disolución.

5. Separación Pb(II)/Cd(II).

Se prepararon disoluciones con plomo y cadmio [10^{-1} - 10^{-4}M] en distintas concentraciones manteniendo fija la concentración del ion acetato (0.005M) amortiguando el pH en 6 utilizando MES 0.05M con el fin de llevar a cabo la separación Pb(II)/Cd(II). Se agitaron 25mL de la disolución acuosa con 0.0150g de material durante 45 minutos y se determinó la concentración de metal remanente en la disolución después del tiempo establecido de cada uno de los metales.

V. Resultados y discusión.

1. Caracterización del material.

1.1 Resonancia magnética nuclear NMR ^{31}P y ^{29}Si .

El espectro de NMR ^{31}P se obtuvo para el D2EHPA y el material antes de la evaporación del disolvente utilizando ácido fosfórico como referencia. Ya preparado el material se obtuvo el espectro de fósforo de sólidos; esta misma muestra sólida se disolvió en cloroformo y se obtuvo el espectro del mismo núcleo.

El D2EHPA mostró una señal en 1.9689ppm mientras que el espectro de fósforo de la muestra antes de que se evaporara el disolvente (éter) mostró una sola señal en -0.380ppm.

El espectro de RMN-MAS del material para el átomo de fósforo mostró una sola señal en -1.2393ppm en el caso del fósforo y una muy ancha en -70.54ppm para el núcleo de silicio. El material disuelto en cloroformo mostró una señal para el fósforo en 1.9703ppm.

En la literatura se reporta que el enlace Si-O-P presenta una señal en RMN-MAS en -10ppm²⁶, además se reporta que este enlace es fácilmente hidrolizable²⁷; con esto y el hecho de que la señal del D2EHPA aparece en 1.9689ppm se descarta la posibilidad de tener una estructura del material en la cual se presente este enlace, por lo que se concluye, que el extractante se encuentra ocluido dentro del silsesquioxano.

1.2 Espectroscopia de infrarrojo FT-IR

Para determinar la forma en la que se encuentra el D2EHPA y la estructura del silsesquioxano en el material adsorbente se obtuvieron los espectros del D2EHPA puro, del material sin D2EHPA, del material con el extractante y del

Resultados y discusión

material con el extractante después de ser sometido a un experimento de adsorción.

Las bandas características obtenidas en el espectro del D2EHPA puro son las siguientes:

Longitud de onda (cm^{-1})	Modo de vibración
1225.81	vibración de elongación de P=O
1015.88	vibración de elongación de P-O

La siguiente tabla muestra las bandas observadas en material sin extractante.

Longitud de onda (cm^{-1})	Modo de vibración
3452	vibración de elongación del OH
886.84	vibración de flexión del OH
1121.31-1007.35	vibración de elongación del Si-O en Si-O-Si y Si-O-C

En el material preparado con D2EHPA se observan todas las bandas características del compuesto organo-fosforado (se observa un desplazamiento en una de ellas que se explica mas adelante), además de una banda muy intensa en 1113.92cm^{-1} , una pequeña en 1414.85cm^{-1} , una de intensidad media en 911.90cm^{-1} y una más en 695.2cm^{-1} . Cabe mencionar que la banda de flexión del hidroxilo no ha podido ser asignada con seguridad a causa de los efectos producidos por el enlace de hidrógeno. Sin embargo, en la región de 1050cm^{-1} aparece una banda ancha que puede provenir de la absorción de flexión del O-H. La mayoría de los compuestos orgánicos de fósforo absorben con intensidad en esta región, por lo que la vibración de tensión es poco utilizable en la interpretación de los espectros²⁸.

Se reporta que la banda de absorción por P=O libre (sin interacción por puente de hidrógeno) aparece a un mayor número de onda en relación al que si presenta este tipo de enlace. Este efecto se observó en el caso del material; la banda de vibración del P=O del D2EHPA aparece en 1251.22cm^{-1} mientras que en el D2EHPA puro como muestra la primera tabla de este capítulo es en 1225.81cm^{-1} , esto es muy razonable ya que si el D2EHPA únicamente se encuentra ocluido en el

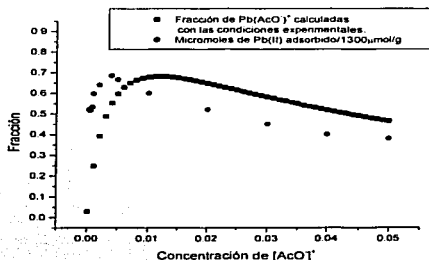
material de silicio, es poco probable que se encuentre en forma de dímero como ocurre en disolución.

Con los resultados obtenidos por esta técnica es posible concluir que de las diversas estructuras posibles del silsesquioxano preparado se propone una estructura T_{h-12} ya que en el espectro de IR solo aparece una banda en 1113.92cm⁻¹ y no dos como se esperaría en la estructura de escalera según lo reportado en la literatura^{29,30}.

Por otra parte, en la cuantificación del compuesto organo-fosforado utilizando esta técnica espectroscopia se obtuvo una concentración de 950µmol/g.

2. Adsorción de plomo en el material preparado.

2.1 Equilibrio de adsorción.



Gráfica 1. Fracción de Pb(II) adsorbido comparado con la fracción de la especie Pb(AcO)⁺ calculada con las mismas condiciones experimentales.

La gráfica anterior muestra la adsorción de Pb(II) como función de la concentración del ion acetato a un pH=5.5. En ésta se puede observar que la adsorción de Pb(II) sigue la misma tendencia que la fracción de la especie Pb(AcO)⁺, este hecho sugiere que ésta es la especie adsorbida por el material preparado. Esto coincide con lo reportado en la literatura para la adsorción de Cu(II) sobre silica gel orgánicamente modificada con 8-hidroxiquinoleína⁵, en donde con un experimento similar se demuestra que la adsorción de Cu(II) ocurre por la formación de la especie Cu(AcO)⁺.

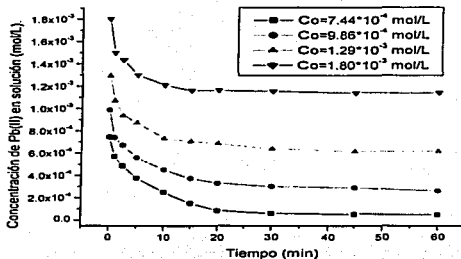
Con este hecho y los resultados de RMN para ³¹P se propone el siguiente equilibrio para la adsorción de Pb(II):



donde las especies $\overline{(RO)_2P(O)OH}$ y $\overline{(RO)_2P(O)OPbX}$ representan las especies en el material adsorbente.

2.2 Cinética de adsorción.

La siguiente gráfica muestra las curvas de concentración de Pb(II) en la fase acuosa como función del tiempo para cuatro valores distintos de concentración inicial de Pb(II).



Gráfica 2. Concentración de Pb(II) como función del tiempo poniendo en contacto 0.05g de material preparado con 50mL de solución a pH=5 con HAc/AcNa C=0.05M con diferentes concentraciones de Pb(II).

Dado que el modelo que se propone es

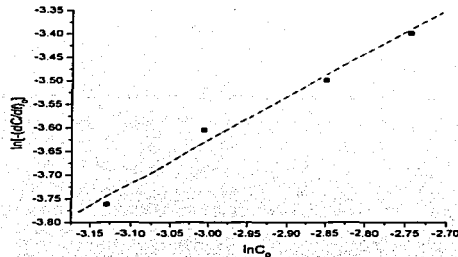
$$-\frac{dC}{dt} = k_a C^n [H^+]^m (1-\theta)^n - k_d [H^+]^n \theta^n$$

cuando $t=0$, $C=C_0$ y $\theta=0$ a un valor de pH fijo, manteniendo el pH constante, la velocidad inicial esta dada por

$$-\left(\frac{dC}{dt}\right)_0 = k_a C_0^n$$

donde $k_a' = k_a [H^+]^m$. A partir de los datos de la gráfica 2 y linearizando la función de velocidad inicial de la forma $\ln\left[-\left(\frac{dC}{dt}\right)_0\right] = f(\ln C_0)$, se obtiene que $n=0.9197$ y

que $k_a'=2.38$ con $R^2=0.99169$ (gráfica 3).



Gráfica 3. Linearización de la ecuación de velocidad para determinar el orden con respecto a la concentración de Pb(II) en la fase acuosa.

En la literatura se reporta que en adsorciones donde se involucra un intercambio iónico (como es el caso de este trabajo) el modelo propuesto ajusta muy bien a los datos experimentales utilizando $n_s = n_s - 1$ ²², obteniendo así la siguiente expresión empírica para el cambio de concentración de Pb(II) en la fase acuosa como función del tiempo.

$$-\frac{dC}{dt} = k_d C [H^+]^{n_s} (1 - \theta) - k_d [H^+]^{n_s} \theta$$

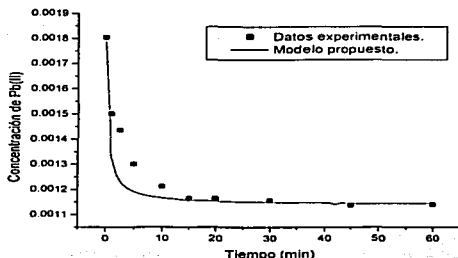
Asumiendo el estado de equilibrio en donde $k_d [H^+]^{n_s} \theta = k_d C_e [H^+]^{n_s} (1 - \theta)$ se obtiene que

$$-\frac{dC}{dt} = k_d (C - C_e) (1 - \theta)$$

donde $\theta = \frac{C_0 - C}{C_0 - C_e}$; integrando esta ecuación se obtiene que

$$C = \frac{C_0 + k_d' C_e t}{1 + k_d' t}$$

que, como muestra la gráfica 4, es un muy buen modelo para el sistema que se utiliza en este trabajo, a un valor de pH fijo.



Gráfica 4. Comparación del modelo con los valores de experimentales utilizando una concentración $7.44 \cdot 10^{-4}$ mol/L de Pb(II) a pH=5 con HAc/AcNa $C_T=0.05M$.

2.3 Isotermas de adsorción.

Si el sistema y sus componentes no presentan cambios substanciales en la adsorción-desorción de Pb(II), las leyes de cinética y de equilibrio deben de ser consistentes. Por lo que se debe cumplir que cuando $-dC/dt=0$

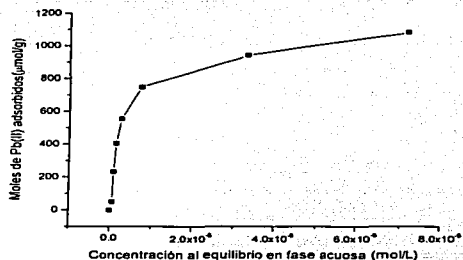
$$k_a C [H^+]^{n_1} (1-\theta) = k_d [H^+]^{n_2} \theta \quad \text{ó} \quad \theta = \frac{(k_a / k_d) C_e}{[H^+]^{n_2 - n_1} + (k_a / k_d) C_e}$$

que puede escribirse como

$$\frac{n_{ads}}{n_{max}} = \frac{KC}{[H^+]^{n_2 - n_1} + KC}$$

donde $K=k_a/k_d$, n_{ads} =moles de Pb(II) adsorbido, n_{max} = capacidad máxima de adsorción de Pb(II) y C es la concentración del ion metálico en la fase acuosa. Esta última ecuación obtenida establece la dependencia de la adsorción de Pb(II) como función de la concentración a una temperatura y pH fijos. El perfil previsto por la ecuación

se muestra en la figura 5 obtenida con datos experimentales, lo que demuestra la concordancia con el modelo propuesto. Además se observa que el valor de capacidad máxima obtenida es cercano al valor estimado para la cantidad de D2EHPA en el adsorbente por FT-IR.

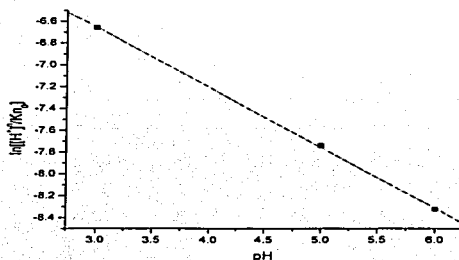


Gráfica 5. Isoterma de adsorción de Pb(II) a pH=6

Algo muy interesante es que si el modelo propuesto para la cinética de adsorción es consistente con los resultados, es posible predecir la adsorción de Pb(II) como función del pH realizando isotermas a diferentes valores de éste. Esto es factible ya que al graficar $\frac{C}{n_{ads}} = f(C)$ se obtiene que la pendiente es $\frac{1}{n_{max}}$ y la ordenada al origen es $\frac{[H^+]^{n_1-n_2}}{Kn_{max}}$ a partir de la siguiente linealización:

$$\frac{C}{n_{ads}} = \frac{[H^+]^{n_1-n_2}}{Kn_{max}} + \frac{C}{n_{max}}$$

Al realizar las isotermas a distintos valores de pH se obtuvo la ordenada al origen correspondiente a cada gráfica de pH y con ello se pudo obtener el valor de n_1-n_2 .



Gráfica 6. Valores obtenidos para $\frac{[H^+]^{n_1-n_2}}{K n_{\max}}$ a partir de las isotermas graficados como función del pH.

A partir de la gráfica 6 se obtiene que $n_1-n_2=0.552$ con $R^2=0.99984$. Con este valor y con los valores de n_0 es posible calcular los valores de K a los diferentes pH de trabajo (Tabla 1).

pH	$n_{\max}(\mu\text{mol/g})$	K
3	552.5	92.15
5	1050.5	93.53
6	1156.9	91.14

Tabla 1. Valores obtenidos de K con el modelo propuesto para la adsorción de Pb(II).

La gran similitud de K en los distintos valores de pH trabajados indica que la estructura propuesta para la concentración de protones en la ecuación empírica para la velocidad es concordante con los resultados obtenidos.

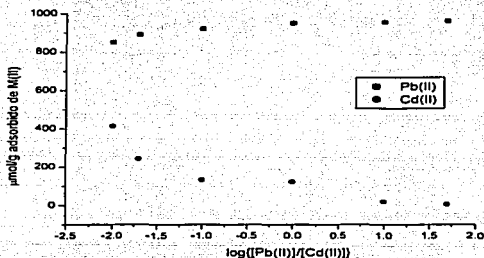
Si se define $K' = \frac{K}{[H^+]^{n_1-n_2}}$ la ecuación obtenida en este trabajo para la isoterma de adsorción se puede escribir como

$$\theta = \frac{K'C}{1 + K'C}$$

que como se observa coincide con la ecuación de Langmuir para la adsorción de solutos sin considerar el efecto del pH.

3. Separación Pb(II)/Cd(II).

Para llevar a cabo esta separación se utilizó un pH de 5.5 para poder trabajar un amplio rango de concentraciones de Cd(II) y Pb(II) sin que estos precipitaran en forma de hidróxidos. La gráfica 7 muestra la cantidad de los dos metales que se adsorbe como función de la relación de concentraciones de los metales.



Gráfica 7. Separación Pb(II)/Cd(II) utilizando pH=5.5 y $[AcO^-]=0.005M$ (condiciones óptimas para la adsorción de Pb(II)) y 0.0100g de material adsorbente.

En esta gráfica se puede observar que a medida que se incrementa la concentración de Cd(II) en el medio de trabajo, la adsorción de éste sigue la misma tendencia, pero no hay un decremento en la adsorción de Pb(II). Este fenómeno se puede explicar ya que a medida que se aumenta la cantidad de Cd(II) la concentración de la especie $Cd(AcO)^+$ incrementa, favoreciendo la adsorción de este metal.

-
- ²⁶ A. Matsuda, T. Kansaki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, T. Minami, Proton conductivities of sol-gel derived phosphosilicates gel in medium temperature range with low humidity, *Solid State Ionics*, 154-155 (2002) 687-692.
- ²⁷ C. Fernández-Lorenzo, L. Esquivias, P. Barboux, J. Maquet and F. Taulelle, Sol-gel synthesis of SiO₂-P₂O₅ glasses, *Journal of Non-Crystalline Solids* 176 (1994) 189-199.
- ²⁸ T. Conley Robert, *Espectroscopia Infrarroja*, Editorial Alambra, España, 1979. pp 198.
- ²⁹ J. Brown, L. Vogt, P. Prescott, Preparation and Characterization of the Lower Equilibrated Phenylsilsesquioxanes, *J. Am. Chem. Soc.* 86 (1964) 1120.
- ³⁰ R. Baney, M. Itoh, A. Sakakibara, T. Suzuki, Silsesquioxanes, *Chem. Rev.* 95 (1995) 1409-1430.

VI. Conclusiones.

Se preparó un material adsorbente utilizando el ácido bis(2-etilhexil)fosfórico dentro de un silsesquioxano preparado con etiltriclorosilano, con el fin de llevar a cabo la separación Pb(II)/Cd(II).

Utilizando RMN de ^{31}P en solución y de sólidos se pudo demostrar que el D2EHPA se encuentra ocluido en la estructura del silsesquioxano, es decir, no se obtiene un enlace Si-O-P en el adsorbente.

Por medio de FT-IR se pudo elucidar que el silsesquioxano preparado presenta una estructura de jaula que puede ser de 8 hasta 12 átomos de silicio. Además, mediante esta técnica se pudo hacer la cuantificación de D2EHPA presente en el material adsorbente.

Basados en el efecto del ion acetato en la adsorción de Pb(II) fue posible establecer un equilibrio mediante el cual se lleva a cabo la adsorción del metal, siendo éste consistente con el efecto observado por el pH en la adsorción del plomo.

Se propuso un modelo empírico con el cual se pudieron explicar los resultados obtenidos para la cinética de adsorción del Pb(II). Con este modelo fue posible establecer los tiempos en los cuales el sistema se encontraba en equilibrio y así poder desarrollar la parte experimental de este trabajo.

El modelo cinético propuesto sirvió para obtener la ecuación de las isotermas de adsorción y explicar el efecto del pH en éstas. Con estas gráficas fue posible determinar la capacidad máxima de adsorción de Pb(II) a cada valor de pH trabajado.

Basados, en todos los experimentos, se eligieron las condiciones óptimas para la adsorción de plomo y se realizó la separación de este metal en mezclas con

cadmio utilizando una concentración de protones y del ion acetato fijas ($\text{pH}=5.5$ y $[\text{AcO}^-]=0.005$). Como se planteó en la hipótesis de este trabajo, utilizando una disolución cien veces más concentrada de cadmio se extrajo únicamente un 1.6% de cadmio y un 99.7% de plomo cuando la concentración inicial de cada metal era de 10^{-4}M .

Apéndice

1 Seguridad para el manejo de reactivos®.

Etiltriclorosilano. Al manipular este compuesto se debe utilizar cubre bocas para ácidos minerales, ya que por su alta reactividad hay desprendimiento de HCl al contacto con la humedad del ambiente. Se recomienda el uso de guantes de neopreno y lentes de seguridad para el cuidado de piel, ojos y cara.

D2EHPA. El uso de lentes de seguridad, guantes de neopreno, y mascarilla es indispensable en la manipulación de este ácido orgánico.

Éter etílico. Lentes de seguridad y mascarilla para solventes orgánicos son indispensables para evitar irritación en ojos y piel en el uso de este solvente.

Ácido nítrico. Al manejar este ácido se recomienda utilizar mascarilla para ácidos minerales, el uso de lentes de seguridad y guantes para su manejo son indispensables.

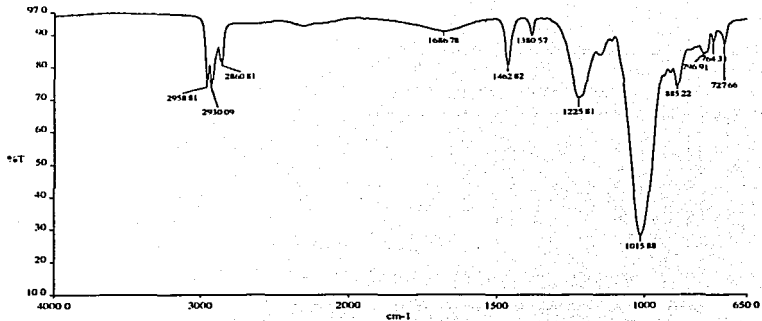
Ácido cloroacético. Dado que este compuesto es muy volátil se recomienda el uso de cubre bocas en su manipulación.

Hidróxido de sodio. Para evitar el contacto de este compuesto con la piel se recomienda el uso de guantes de neopreno y lentes de seguridad.

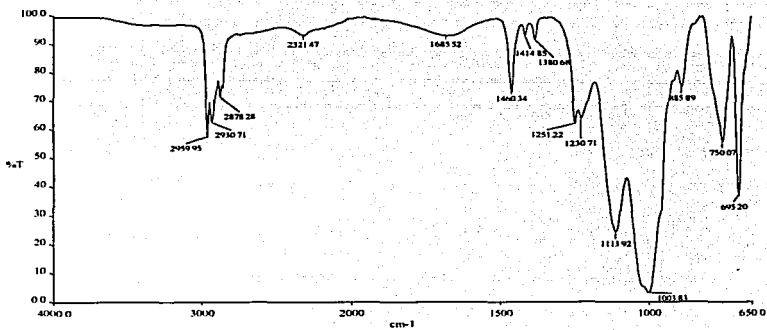
Nitrato de plomo y cadmio. Por la alta adsorción de estos metales por la piel es necesario manipularlos utilizando guantes, lentes de seguridad y mascarillas de protección.

® Hojas de seguridad, Aldrich Chemical Co., Inc. 1993.

2 Espectros de IR.



D2EHPA.



Material adsorbente.

3 Parámetros del método y resultados para la determinación de D2EHPA utilizando Spectra Quant+.

3.1 Método.

Method Summary: marianod

Method:

Name: marianod
Ident: Spectrum QUANT+ v4.51

Version: 5
ID: 845
Analyst: Admin
Title: Cuantificacion de D2EHPA
Description:
Created: 09/18/2003 20:53:56
Last modified: 09/18/2003 21:12:25
Secured: No
No. of properties: 1
No. of standards: 13
Calibrated: Yes

Calculation Parameters:

Algorithm: PLS1
Range: 6000 to 650 cm-1
Interval: 1 cm-1
Analysis Type: Absorbance
Scaling (Spectra): Mean
Scaling (Property): Mean
Smooth: Yes
Smooth width: 19
Baseline correction: Flat
Flat Base points: 5357, 916 cm-1
Normalization: Norm. Factor
Ordinate threshold:
Upper threshold: 1.5 A
Lower threshold: None
Number of factors:
Minimum: 1
Maximum: 100
Blank regions: None

Property Values:

Standards:	Validation (None)	Norm. Factor	Conc
m-01	Reject	1.0000	Unknown
mol/L			
m-02	Reject	1.0000	Unknown
mol/L			
mu83b8-1		1.0000	0.0100
mol/L			

mu83c8-1		1.0000	0.0010
mol/L			
mu83d8-1		1.0000	0.0001
mol/L			
mu8b84-1		1.0000	0.0001
mol/L			
mu8bb8-1		1.0000	0.0050
mol/L			
mu8bc8-1		1.0000	0.0005
mol/L			
mua223-1		1.0000	0.0000
mol/L			
muestr-1	Reject	1.0000	1.0000
mol/L			
muestr-2	Reject	1.0000	0.5000
mol/L			
muestr-3	Reject	1.0000	0.1000
mol/L			
muestr-4		1.0000	0.0500
mol/L			

3.2 Resultados.

Calibration Report: marianod.md - (Conc)

-----*

Spectrum QUANT+ v4.51 PLS1 CALIBRATION REPORT

Date: Mon Nov 10 2003 Time: 18:30:17

-----*

Method name: marianod METHOD NOT SECURED
 Current version: 5 Method ID: 845

Title: Cuantificacion de D2EHPA
 Analyst: Admin
 Method description:

Created: 09/18/2003 20:53:56.00
 Modified: 09/18/2003 21:12:25.00

Technique:	IR	
Data format:	DM	
Starting wavenumber:	6000.00	
Finishing wavenumber:	650.00	
Data interval:	-1.00	
Analysis type:	Absorbance	
Smooth	Width: 19	
Baseline correction:	Flat	Base 1: 5357.00
		Base 2: 916.00

Normalization:	Pathlength
Validation:	None
Upper threshold:	1.50
Lower threshold:	None
Maximum number of PCs:	100
Minimum number of PCs:	1

Number of blank regions: 0
 Number of standards: 8
 Number of properties: 1

Standards not included in calibration

No. of rejected standards: 5

Standard	Property Conc	Normalization
MUB3B8-1	0.01	1
MUB3C8-1	0.001	1
MUB3D8-1	0.0001	1
MUBB84-1	5e-005	1
MUBBB8-1	0.005	1
MUBBC8-1	0.0005	1
MUA223-1	1e-005	1
MUESTR-4	0.05	1

Blank regions due to thresholds: 0

Start Finish

No. of data points used for analysis: 5351

PLS decomposition

PC No.	Cumulative X-Variance	Cumulative Y-Variance	SEP Conc
1	64.360	16.692	0.017749
2	97.244	97.469	0.0047649
3	97.867	99.393	0.0027489
4	98.755	99.954	0.00072017
5	99.181	100.000	+2.5281e-005

Eigen analysis - based upon mean centred X data and mean centred Y data

PC No.	EigenVal.	Cumulative X-Variance	Cumulative Y-Variance	Reduced Eigenval.	F Stats	DFn	Sign. Lev. t
1	1.9476e-001	64.360	16.692	5.1996e-006	5.41	6	5.89
2	9.9509e-002	97.244	97.469	3.1000e-006	29.81	5	0.28

3	1.8851e-003	97.867	99.393	7.0485e-008	0.58	4	48.74
4	2.6875e-003	98.755	99.954	1.2563e-007	1.07	3	37.71
5	1.2899e-003	99.181	100.000	8.0411e-008	0.52	2	54.56

Total spectral (X) variance is 0.3026

QUANT+ selection of factor compression cutoff point

Upper limit for factor compression at n = 5
 Lower limit for factor compression at n = 1
 SEP min. significant no. of factors at n = 5
 10% significance level closest to n = 2

Factor compression cutoff point selected at n = 5

Outlier test for variables

Cutoff point = 1.0000

Variable number	Leverage
Total = 5.0000	

Outlier test for standards

Cutoff point = 1.0000

Standard name	Leverage
MU83B8-1	0.6815
MU83C8-1	0.4841
MU83D8-1	0.7656
MU8B84-1	0.3555
MU8BB8-1	0.7670
MU8BC8-1	0.2729
MUA223-1	0.8011
MUESTR-4	0.8722

Total = 5.0000

PLSR performed on the full model for property Conc

Calculated data for property Conc

Standard	Leverage	Actual	Calc. Val.	%Residual	Residual
MU83B8-1	0.6815	0.01	0.01001	-0.06508	-6.508e-006
MU83C8-1	0.4841	0.001	0.0009812	1.876	1.876e-005
MU83D8-1	0.7656	0.0001	9.174e-005	8.259	8.259e-006
MU8B84-1	0.3555	5e-005	5.788e-005	-15.75	-7.875e-006
MU8BB8-1	0.767	0.005	0.004997	0.06146	3.073e-006
MU8BC8-1	0.2729	0.0005	0.0005203	-4.052	-2.026e-005
MUA223-1	0.8011	1e-005	6.28e-006	37.2	3.721e-006

MUESTR-4 0.8722 0.05 0.05 0.001656 8.282e-007
 The sum of the leverages = 5.0, cutoff point = 1.0000

Number of LVs used : 5

LV Number	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.4086	0.01859	0.0000	849.01	0.00
2	0.8988	0.0409	0.0000	1867.71	0.00
3	0.1387	0.006312	0.0000	288.26	0.00
4	0.0749	0.00341	0.0000	155.71	0.00
5	0.0213	0.0009709	0.0000	44.34	0.05

Std Error of Prediction: Estimate = 2.528e-005
 Multiple Correlation = 1.0000
 Mean Property Value = 0.008333
 % Variance (R squared) = 100.0000
 Std Error of Estimate (SEE) = 2.19e-005
 F-value = 8.637e+005

No. of LVs	SEP Estimates	% S.L. to min. SEP	% S.L. of extra term
1	0.01775	0.0	0.0
2	0.004765	0.0	0.0
3	0.002749	0.0	2.5
4	0.0007202	0.0	0.2
5	2.528e-005	50.0	0.0

Backward search SEP test (at 25% S.L.): 5
 Forward search SEP test (at 10% S.L.): 5
 Maximum MLR F-test: 5
 MLR t-values test: 5

Final regression model for property Conc

Standard	Leverage	Actual	Calc. Val.	%Residual	Residual
MU83B8-1	0.6815	0.01	0.01001	-0.06508	-6.508e-006
MU83C8-1	0.4841	0.001	0.0009812	1.876	1.876e-005
MU83D8-1	0.7656	0.0001	9.174e-005	8.259	8.259e-006
MU8B84-1	0.3555	5e-005	5.788e-005	-15.75	-7.875e-006
MU8BB8-1	0.767	0.005	0.004997	0.06146	3.073e-006
MU8BC8-1	0.2729	0.0005	0.0005203	-4.052	-2.026e-005
MUA223-1	0.8011	1e-005	6.28e-006	37.2	3.721e-006
MUESTR-4	0.8722	0.05	0.05	0.001656	8.282e-007

The sum of the leverages = 5.0, cutoff point = 1.0000

Number of LVs used : 5

LV Number	Correl. of LV with property	Regression Coefficient	Std. error of R.C.	t-value	Sig. Lev. %
1	0.4086	0.01859	0.0000	849.01	0.00
2	0.8988	0.0409	0.0000	1867.71	0.00
3	0.1387	0.006312	0.0000	288.26	0.00
4	0.0749	0.00341	0.0000	155.71	0.00
5	0.0213	0.0009709	0.0000	44.34	0.05

Std Error of Prediction: Estimate = 2.528e-005
 Multiple Correlation = 1.0000
 Mean Property Value = 0.008333
 % Variance (R squared) = 100.0000
 Std Error of Estimate (SEE) = 2.19e-005
 F-value = 8.637e+005