

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE UN SILSESQUIOXANO DOPADO CON
ÁCIDO BIS(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO (D2EHPA) PARA LA RECUPERACIÓN
DE CADMIO DE MEDIOS NITRATO”**

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Q. FÉLIX RICARDO VÉLIZ FUENTES



TUTOR: Dra. JOSEFINA DE GYVES MARCINIAK

2005

m. 341090



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.

Autosizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Félix Ricardo Velázquez Fuentes

FECHA: 16/02/2005

FIRMA: 

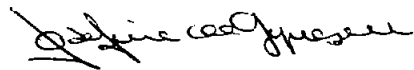
JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE
VOCAL
SECRETARIO
PRIMER SUPLENTE
SEGUNDO SUPLENTE

Dra. Luz Elena Vera Ávila
Dr. José Luz González Chávez
Dr. José Manuel Saniger Blesa
Dr. Sylvain Bernés Flouriot
Dra. Patricia Guadarrama Acosta

El presente trabajo fue desarrollado en:
Laboratorio 113, División de Estudios de Posgrado, Facultad de Química, UNAM.

Asesor



Dra. Josefina de Gyves Marciniak

Sustentante



Q. Félix Ricardo Véliz Fuentes

Ciudad de México, DF. 2005.

AGRADECIMIENTOS

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

M en C. Margarita Portilla Bauza

Análisis Térmicos, USAI

Q. I. Cecilia Salcedo

Difracción de Rayos X (Polvos), USAI

Un agradecimiento especial para:

M en C Atilano Gutiérrez Carrillo y

Resonancia Magnética Nuclear (sólidos)

M en C. Marco Antonio Vera Ramírez

Universidad Autónoma Metropolitana,

UAM

(Unidad Iztapalapa)

Dr. Eduardo Rodríguez de San Miguel

Análisis de FTIR-ATR, Lab. 113.

Universidad Autónoma de México (UNAM).

Proyecto 38061-U. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONCyT.

Proyecto DGAPA-UNAM IN 106802. Universidad Nacional Autónoma de México.

Así mismo agradezco a la Dirección General de Estudios de Posgrado (DGEP) por la beca otorgada durante tres semestres. Y a la Dra. Josefina de Gyves que a través del proyecto DGAPA-UNAM IN 106802 me apoyó económicamente durante el último semestre.

Partes de este trabajo fueron presentados en los siguientes congresos:

“NOVEL D2EHPA-SILSESQUIOXANE-BASED SORBENT FOR METALLIC CATIONS SEPARATION.” Mariano Sánchez, **Félix Ricardo Véliz Fuentes**, Eduardo Rodríguez de San Miguel y Josefina de Gyves. REWAS 2004. Global Symposium on Recycling, Waste Treatment and Clean Technology. 26-29 Septiembre de 2004. Madrid, España.

“SYNTHESIS OF POLY-SILSESQUIOXANE DOPPED WITH D2EHPA FOR THE EXTRACTION OF CADMIUM FROM PHOSPHATES MEDIUM.” **Félix Ricardo Véliz Fuentes**, Josefina de Gyves y Eduardo Rodríguez de San Miguel. XIII International Materials Research Congress. I Iztapalapa Sol-Gel Science and Technology Congress. 22-26 de Agosto de 2004. Cancún, Q. Roo. México. (Exposición Oral y Poster).

	Pág.
NOMENCLATURA/ABREVIATURAS	3
1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	7
2.1 OBJETIVOS	10
2.2 HIPÓTESIS	10
Bibliografía	11
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	13
3.1 SILSESQUIOXANOS.....	13
3.1.1. Oligosilsesquioxanos (POSS).....	14
3.1.2. Poli(silsesquioxanos) (PSSO)	16
3.1.3. Poli(silsesquioxanos) de escalera (LPSSO)	17
3.2. DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES DE POSS Y PSSO	18
3.2.1. Espectroscopía de resonancia magnética nuclear	18
3.2.2. Análisis térmico	19
3.2.3. Espectroscopía de infrarrojo	21
3.2.4. Espectroscopía por Difracción de rayos X	23
3.2.5. Porosidad	23
3.3. APLICACIONES DE LOS SILSESQUIOXANOS	24
3.4. EXTRACCIÓN DE METALES	26
3.4.1. Equilibrio Donnan y modelo Gibbs-Donnan	26
3.4.2. Extracción de cadmio(II) por D2EHPA	28
3.5. CADMIO	29
3.5.1. Aplicaciones del cadmio	29
3.5.2. Efectos sobre el medio ambiente y toxicológicos	29
3.5.3. Legislación y estándares ambientales	30
Bibliografía	30
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	35
4.1. REACTIVOS	35
4.2. SÍNTESIS DEL POLÍMERO HÍBRIDO COMPLEJANTE O POLISILSESQUIOXANO DOPADO CON D2EHPA	35
4.3. ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN	36
4.3.1. Estudios por difracción de rayos x (polvos)	36
4.3.2. Estudios por FT-IR ATR	36
4.3.3. Estudios por análisis termogravimétrico	36
4.3.4. Estudios por resonancia magnética nuclear	36
4.3.5. Estudios de superficie y porosidad	37

4.3.6.	Titulación ácido/base del material PSSDD para la determinación de la capacidad de carga	37
4.3.7.	Microscopía óptica	38
4.4.	ESTUDIOS DE EXTRACCIÓN METÁLICA	38
4.4.1.	Instrumentación general	38
4.4.2.	Efecto del pH sobre la extracción de cadmio (II)	39
4.4.3.	Determinación de la capacidad de carga del material PSSDD para cadmio(II)	40
4.4.4.	Tiempo de equilibrio de sorción entre metal-PSSDD	40
4.4.5.	Efecto de la concentración del ión nitrato sobre la extracción de cadmio(II)	40
4.4.6.	Efecto de la presencia de otros iones metálicos sobre la extracción de cadmio(II)	40
	Bibliografía	40
5.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	41
5.1.	SÍNTESIS DE SILSESQUIOXANO DOPADO CON D2EHPA	41
5.2.	CARACTERIZACIÓN DEL POLISILSESQUIOXANO DOPADO CON D2EHPA...	45
5.2.1.	Espectroscopía por Difracción de Rayos X (Polvos)	45
5.2.2.	Espectroscopía por Infrarrojo	47
5.2.3.	Estudios de Superficie y Porosidad	51
5.2.4.	Estudios por Análisis Termogravimétricos	52
5.2.5.	Estudios por Resonancia Magnética Nuclear	60
5.2.6.	Determinación de la cantidad de D2EHPA dentro del material PSSDD	65
5.2.7.	Conclusiones	65
	Bibliografía	66
5.3.	EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS	67
5.3.1.	Extracción del ión cadmio (II) con PHC de medios nitratos	67
5.3.2.	Extracción del ión cadmio (II) con PHC de medios fosfatos	83
5.3.3.	Conclusiones	88
	Bibliografía	89
6.	ANEXOS	91

ABREVIATURAS / NOMENCLATURA

Å	Ángstrom (Unidad de longitud, 1×10^{-10} m).
APDC	Pirrolidintiocarboditioato de amonio
BET	Análisis Porosimétrico, Brunauer-Emmett-Teller.
BJH	Ecuación de Barret-Joyner-Halenda (determinación del volumen de poro).
CC	Capacidad de carga ($\mu\text{mol/g}$).
C_e	Concentración del metal en la solución al equilibrio.
C_n	Concentración (en molaridad) de la sustancia n .
CEC	Cartucho de Extracción por Complejación.
CP-MAS	Polarización cruzada con rotación de ángulo mágico a alta velocidad.
D	Unidad D, átomo central enlazado a dos átomos de oxígeno.
D2EHPA	Ácido bis(2-etilhexil)fosfórico.
DRX	Difracción de Rayos X.
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido.
DTA	Análisis Térmico Diferencial.
DTG	Termogravimetría diferencial.
EAAF	Espectrometría de Absorción Atómica de Flama.
EPDM	Etileno-propileno dien monómero.
Et	Etil.
Et ₃ ClSi	Etiltriclorosilano.
FIAS	Sistema de Análisis de Inyección en Flujo.
FT-IR ATR	Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier acoplado con Reflección Total Atenuada.
g	Gramos del material PSSDD.
HDPE	Poliétileno de Alta Densidad.
HMSQ	Hidrogenometilsilsesquioxano.
HPDEC-MAS	Desacoplamiento protónico de alto poder con rotación de ángulo mágico a alta velocidad.
HPLC	Cromatografía Líquida de Alta Presión.
H ₂ L	Grupo intercambiador de partícula.
HSQ	Hidrogenosilsesquioxano.
I	Intensidad de reflexión (por Rayos X) de la muestra
I ₀	Intensidad de reflexión (por Rayos X) del material blanco
IRF	Intensidad Relativa de Reflexión.
LPSSO	Poli(silsesquioxano) de escalera.
M	Unidad M, átomo central enlazado a un átomo de oxígeno.
Me	Metil.
P/P ₀	Presión Relativa
Ph	Fenil.
PHC	Polímero Híbrido Complejante. (Sinónimo: PSSDD)
POMSS	Metalosilsesquioxanos.
POSS	Silsesquioxano oligomérico poliédrico.

PSS	Poli(etilsilsesquioxano).
PSSDD	Poli(etilsilsesquioxano) dopado con D2EHPA. (<i>Sinónimo: PHC</i>)
PSSO	Poli(silsesquioxano).
Q	Unidad Q, átomo central enlazado a cuatro átomos de oxígeno.
q_e	Metal extraído al equilibrio (mg de metal/g de material).
q_{max}	Constante en el modelo de Langmuir (Concentración máxima de ión metálico extraído por el PHC, en mg/g).
RMN	Resonancia Magnética Nuclear.
RMN-s	Resonancia Magnética Nuclear de Sólidos.
T	Unidad T, átomo central enlazado a tres átomos de oxígeno.
T_f	Temperatura de fusión.
T_g	Temperatura de transición vítrea.
TG	Termogravimetría. Termograma.
TGA	Análisis Termogravimétrico.
TMS	Tetrametilsilano.
V_n	Volumen (en mL) de la sustancia n .
UV	Ultravioleta (radiación).
β_{1npML}	Constante de complejación I; n , ligantes unidos al metal M ; p , número de protones por mol de complejo metálico ML .
β_{1npLi}	Constante de complejación termodinámica del complejo metálico.
δ	Desplazamiento químico en RMN (ppm)// Tipo de vibración molecular en Espectroscopía de Infrarrojo.
λ	Longitud de onda (nm)

1. RESUMEN

Se sintetizó (por medio de la técnica sol-gel) y caracterizó un material extractante metálico a partir de etiltriclorosilano y ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA), con el objetivo de evaluar la actividad de sorción para la recuperación de cadmio (II) de medios nitratos y fosfatos, obteniendo un poli(etilsilsesquioxano) dopado con D2EHPA (PSSDD).

Los resultados de la caracterización mostraron que el material sintetizado es amorfo debido a la presencia del agente complejante que evita la polimerización ordenada del material. La estructura que presenta dicho polímero es un poli(silsesquioxano) aleatorio, no poroso y se descompone térmicamente arriba de 220°C. El D2EHPA no se encuentra unido químicamente a la estructura, sino que es retenido por las interacciones hidrofóbicas dentro del seno del material, encontrándose dimerizado. La cantidad de agente complejante determinado dentro del material es de $1801 \pm 30 \mu\text{mol/g}$.

Se estudió la sorción de cadmio (II) en medios nitratos (solución de alimentación: NaNO_3 , 0.10 M; solución de recuperación: HNO_3 , 0.05 M) por el PHC, determinando que la capacidad máxima de extracción es de $466 \pm 21 \mu\text{mol Cd/g PHC}$ ($\text{pH}_{\text{maxEx}} = 4.1$) formando un complejo de fórmula $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$, donde HR es una molécula de D2EHPA. El aumento de la concentración de iones nitrato desfavorece la extracción del ión metálico como consecuencia del aumento de la fuerza iónica. La agitación intensa provocó la pérdida del agente extractante del PHC por lo que se ensayó con la técnica en columna, mejorando la reutilización del mismo material. Se utilizó una solución de ácido nítrico 0.05 M como solución de recuperación, obteniendo un 95% de cadmio (II) recuperado. El material no es selectivo frente a otros iones metálicos como Cu, Fe y Zn mostrando el siguiente orden de extracción: $\text{Zn} > \text{Fe} > \text{Cd} \gg \text{Cu}$. El modelo de sorción propuesto es aceptable hasta un pH de 4.1, a partir de donde el modelo ya no predice el comportamiento de PHC.

Se experimentó también la sorción de cadmio (II) en medios fosfatos y según los resultados obtenidos se observa una similitud con los resultados en medios nitratos, por lo que se deduce que en condiciones óptimas, el medio no afecta la extracción de cadmio (II). Por el mecanismo global de sorción que presenta el material PHC sobre cadmio (II) se asemeja a una combinación de procesos tanto líquido-líquido como de adsorción.

2. INTRODUCCIÓN

Los recientes avances en instrumentación analítica para la determinación de diferentes analitos permiten una serie de ventajas que se ven reflejadas en una mayor exactitud, disminución del tiempo de trabajo, mejor sensibilidad, entre otras. Pese a estas ventajas, aún se hace necesario utilizar métodos de separación previa a la determinación cuantitativa con el objeto de incrementar la concentración de las especies de interés (preconcentración), y eliminar parcial o totalmente los interferentes (usualmente altas concentraciones de sustancias) de una matriz compleja.

Una de las técnicas más empleadas tradicionalmente en separación de iones metálicos en concentraciones traza, tanto a nivel de laboratorio como en la industria a gran escala, es la extracción líquido-líquido. Sin embargo, dicha técnica consume demasiados reactivos y no suele ser amigable con el ambiente. El desarrollo de nuevos materiales utilizados en la técnica de separación en fase sólida se ha convertido en un punto de interés por parte de muchos investigadores porque ofrecen ventajas tales como: equilibrios de extracción rápidos, factores de preconcentración altos, disminución o eliminación de disolventes utilizados, resistencia mecánica y química así como reutilización. Al conjunto de todas estas técnicas se le ha denominado *extracción por sorción*. El fenómeno de sorción incluye absorción, adsorción, adsorción química y condensación capilar de componentes gaseosos. No obstante, existe un grupo de técnicas de separación que a pesar de que se consideran adsorbentes se encuentran en la frontera entre este grupo de separación y la separación por intercambio iónico. Dentro de este grupo de técnicas, nombradas *adsorbentes formadores de complejos*, se encuentran: resinas quelantes, sílica gel funcionalizada, sílica gel cargada con grupo funcional reactivo y resinas de intercambio aniónico cargadas con agente quelante¹.

Las resinas quelantes son aquellas capaces de formar quelatos con iones metálicos que se introducen dentro de la resina. Estos grupos funcionales, los cuales forman quelatos en forma de anillo, usualmente contienen átomos de oxígeno, nitrógeno o azufre. Una variedad de resinas quelantes han sido sintetizadas y usadas para la separación y preconcentración de metales pesados a nivel traza de una diversidad de matrices. Una resina quelante común es el Chelex-100[®] (figura 2.1), en la cual el grupo quelante iminodiacético es incorporado a una resina copolimérica estireno-divinilbenceno, exhibiendo la habilidad de retención selectiva para muchos metales de transición de medios salinos.



Figura 2.1 Izquierda, grupo funcional iminodiacético presente en una resina quelante. Derecha, sílica gel funcionalizada con una diamina.

Sturgeon *et al.*² cuidadosamente ensayaron la técnica y demostraron que a pH 5.4 el Chelex-100[®] provee recuperaciones de metales mucho más bajas en muestras de agua de mar que en muestras de agua dulce. Posteriormente, Pai *et al.*³ experimentaron la técnica en batch con el Chelex-100[®] revelando que la baja eficiencia de quelación metálica de la resina en muestras de agua de mar, debe ser causada por la complicada especiación de metales pesados en medios altamente salinos y por las altas concentraciones de magnesio y calcio, las cuales actúan como competidores de los iones de metales pesados. Boniforti *et al.*⁴ compararon cinco métodos para la recuperación de metales (Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni y Zn) de agua de mar:

1. Retención por Chelex-100[®]

2. Complejación con APDC/8-quinolinol seguido por extracción con metil isobutil cetona
3. Complejación con APDC/8-quinolinol seguido por extracción con Freón-113¹
4. Coprecipitación con Mg(OH)₂
5. Coprecipitación con Fe(OH)₃

clasificando la primera técnica como el método más apropiado para la preconcentración de metales. Usualmente se requiere de una resina quelante con alta capacidad y velocidad de carga, estabilidad física y química y reusabilidad. Además de esto se ha trabajado para mejorar la especificidad de la resina. Kantipuly y colaboradores⁵, clasificaron los polímeros quelantes en un resumen como se muestra en la figura 2.2, enfatizando que algunos polímeros pueden ser incluidos en más de una clase dependiendo de las condiciones experimentales. Los grupos quelantes pueden ser introducidos por modificación química de la matriz o por la síntesis de ligandos monoméricos.

También se han preparado grupos funcionales quelantes inmovilizados sobre sílica gel (sílica gel funcionalizada) o sobre esferas de vidrio con tamaño de poro controlado como lo muestra la figura 2.1 (derecha). La sílica gel parece ser un buen material de soporte para sorbentes de metales debido a su porosidad, alta superficie, propiedades hidrofílicas, resistencia a los ácidos, resistencia al calor, no se hincha frente a varios disolventes y resistencia mecánica. Dentro de la preparación y acondicionamiento de la sílica gel, la sililación de la superficie de sílica es esencialmente importante para la introducción de grupos funcionales sobre la sílica gel. De acuerdo a este tratamiento, la sílica gel debe de perder su naturaleza hidrofílica, es decir la eliminación de grupos -OH, para que la retención de iones metálicos debido a estos grupos silanoles no se lleve a cabo. Además, la preparación de ligando inmovilizado sobre sílica es complicada y consume mucho tiempo, y están limitados los agentes complejantes que pueden ser enlazados al gel. Es por eso que una amplia variedad de sorbentes dopados o cargados con agentes quelantes se han sintetizado y pueden ser preparados con facilidad, teniendo propiedades de sorción de iones metálicos con alta velocidad y selectividad. Algunos adsorbentes dopados con agentes complejantes han sido preparados colocando agentes complejantes insolubles en agua sobre sílica gel. Estos adsorbentes demuestran una rápida y selectiva sorción de metales de transición de soluciones relativamente ácidas, debido a que muchos de ellos contienen un átomo ligando blando, S, y mantienen las propiedades hidrofílicas del soporte de sílica gel¹.

Finalmente, Akaiwa *et al.*⁶ prepararon una resina quelante convencional por la adsorción de un agente quelante con un grupo disociable sobre un intercambiador aniónico, nombrando a este material como "resina cargada con agente quelante"¹¹. El agente complejante es soportado por la resina de intercambio iónico por puras fuerzas electrostáticas, teniendo la habilidad de formar quelatos con iones metálicos selectivamente.

La idea de obtener un material de soporte para un agente complejante, fácil de sintetizar, ha llevado a escena a los *silsesquioxanos*. Estos son compuestos de composición híbrida (orgánico-inorgánico) que poseen propiedades físicas y químicas ideales para la síntesis de un nuevo grupo de materiales de separación al introducirle un agente complejante, tentativamente denominado *polímero híbrido cargado con agente quelante*. El propósito de este estudio es la síntesis de un material silsesquioxano cargado con un agente complejante fosforado como lo es el ácido bis(2-etilhexil)fosfórico, para la extracción o recuperación de metales de interés tanto de la industria como de la química ambiental. El producto de la síntesis del material se denomina Poli(etilsilsesquioxano) dopado con D2EHPA (PSSDD), y al utilizarlo en la extracción metálica se le denomina Polímero Híbrido Complejante (PHC).

¹ Freón-113: 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetileno.

¹¹ Del inglés: "Chelating agent-loaded resin, CALR"

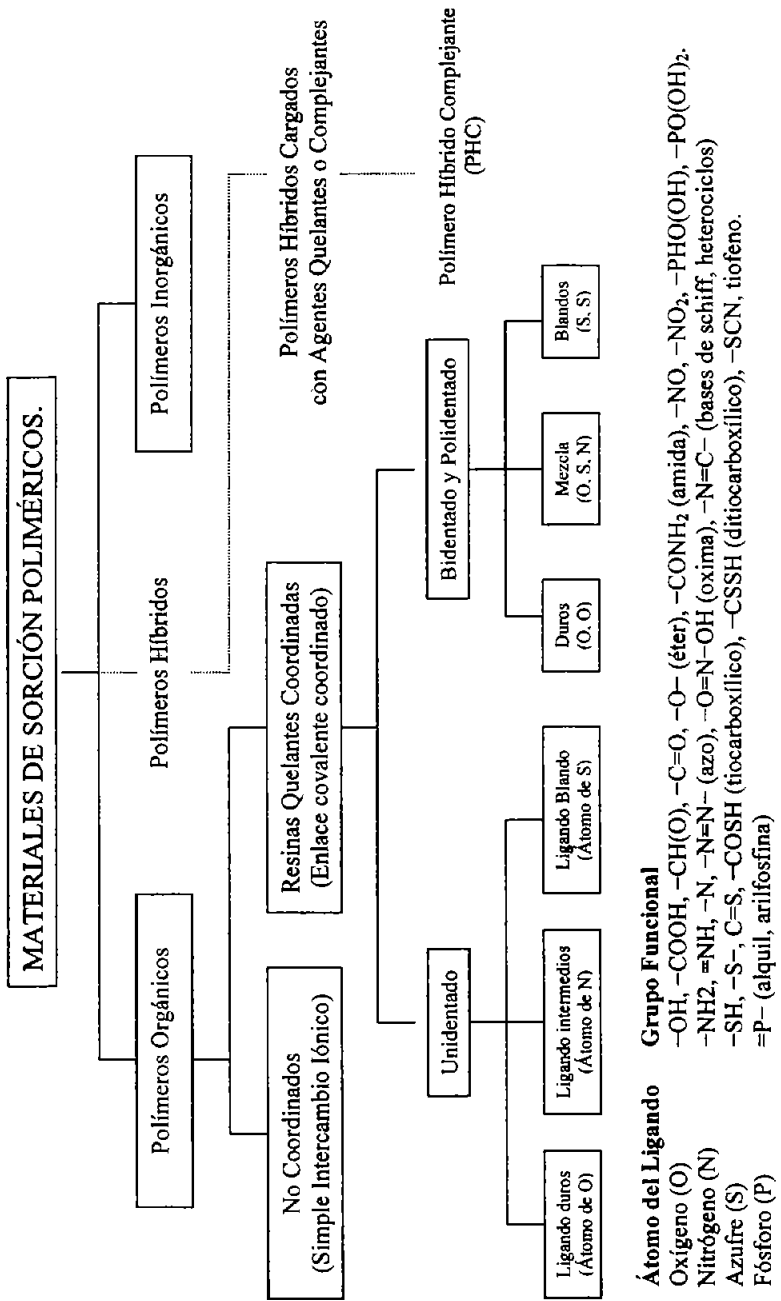


Figura. 2.2. Clasificación de polímeros quelantes, líneas continuas (de C. Kantipuly, S. Katragadda, S. Chow, y H.D. Gesser. *Talanta* 37(1990)491.). Propuesta clasificatoria del nuevo material sintetizado (PSSDD o HPC), líneas punteada.

Por otro lado, según un informe de la Environmental Health Perspectives⁷ (publicación mensual del National Institute of Environmental Health Sciences), industrias metalúrgicas ubicadas al norte de México contaminan seriamente los alrededores de las fundidoras con metales pesados como plomo, arsénico y cadmio. Por tal motivo se ha seleccionado para el presente estudio al cadmio, en un esfuerzo de contribuir en la búsqueda de nuevas metodologías que puedan ayudar a la separación y recuperación de metales pesados, como técnica analítica cuantitativa y como parte de un proceso industrial.

El cadmio es un metal presente naturalmente en la corteza terrestre, en todos los suelos y rocas, incluyendo los fertilizantes y mineral de carbón. La mayoría del cadmio se extrae durante la producción de otros metales como el zinc, plomo y cobre, separándolo del zinc por destilación o por precipitación a partir de soluciones de sulfato con ayuda de polvo de zinc. En el 2002, México fue el primer productor de cadmio en América seguido por Canadá y Estados Unidos, con una producción anual de 1200 toneladas métricas⁸.

2.1 OBJETIVOS

2.1.1. OBJETIVOS GENERALES

Sintetizar, caracterizar y evaluar la actividad de extracción metálica de un polisilsesquioxano dopado con ácido bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA) para la recuperación de cadmio (II) de medios nitratos y fosfatos.

2.1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Sintetizar un polisilsesquioxano que contenga un agente extractante selectivo (D2EHPA), que presente alta capacidad de carga metálica así como resistencia mecánica en el proceso de extracción.
- b) Caracterizar el polisilsesquioxano sintetizado con técnicas analíticas adecuadas para elucidar la estructura del material.
- c) Evaluar el comportamiento del material sintetizado como sistema de extracción tanto en experimentos de bulto como en columna.
- d) Optimizar las condiciones de recuperación de cadmio (II) con el polisilsesquioxano sintetizado, en medios nitratos y fosfatos.
- e) Proponer los posibles equilibrios químicos involucrados entre el agente extractante y el cadmio (II) en su recuperación de medios nitratos y fosfatos.
- f) Establecer el mecanismo y especies químicas involucradas en la extracción de cadmio (II) de medios nitratos y fosfatos.

2.2 HIPÓTESIS

La obtención (síntesis) de un nuevo material polimérico (silsesquioxano dopado con D2EHPA) permite aumentar la estabilidad mecánica del sistema de extracción y constituye además una opción para el desarrollo de métodos de separación limpios.

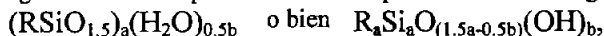
BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Kikuro Terada. "Preconcentration by Soption" dentro del libro "Preconcentration Techniques for Trace Elements" Editado por Zeev B. Alfassi y Chien M. Wai. CRC Press. USA, 2000 pp 210.
- ² R.E. Sturgeon, S.S. Berman, A. Desaulniers, and D.S. Russel. "Preconcentration of Trace Metals from Seawater for Determination by Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry". *Talanta*, 27(1980)85.
- ³ S.C. Pai, P.Y. Whung, and R.L. Pai. "Pre-concentration Efficiency of Chelex-100 Resin for Heavy Metals in Seawater. 1. Effects of pH and Salts on the Distributions Ratios of Heavy Metals". *Analytica Chimica Acta*, 211(1988)257.
- ⁴ R. Boniforti, R. Ferrafoli, P. Frigieri, D. Heltai, and G. Queirazza. "Intercomparison of Five Methods for the Determination of Trace Metals in Seawater" *Analytica Chimica Acta*, 162(1984)33.
- ⁵ C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, and H.D. Gesser. "Chelating Polymers and Related Supports for Separation and Preconcentration of Trace Metals". *Talanta*, 37(1990)491.
- ⁶ H. Akaiwa, H. Kawamoto, N. Nakata, and Y. Ozeki. "Ion Exchange Based on Complexation Using a Chelating Agent-Loaded Resin". *Chemical Letters*, 10(1975)1049.
- ⁷ Andrea L. Benin, James D. Sargent, Madeline Dalton, and Sandy Roda. "High Concentration of Heavy Metals on Neighborhoods Near Ore Smelters in Northern México". *Environmental Health Perspectives*. 107(1999)279.
- ⁸ Jozef Plachy. "Cadmium". U.S. Geological Survey Minerals Yearbook. USA, 15.1 (2002).

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1 SILSESQUIOXANOS.

La etimología del término silsesquioxano (*sesqui*, del latín *semisesque*, que significa: "un medio") indica una familia de compuestos caracterizados por presentar una relación de 1.5 entre átomos de silicio y oxígeno. Los silsesquioxanos son compuestos de fórmula general:



donde R es un átomo de hidrógeno o un grupo orgánico (alquilo, alquileno, arilo, arileno), $a = 1, 2, 3, \dots$ y $b = 0, 1, 2, 3, \dots$, relacionados entre sí por la siguiente expresión¹:

$$a + b = 2n, \text{ donde } n \text{ es un número entero positivo no nulo } (n = 1, 2, 3, \dots)$$

$$b \leq a + 2$$

Dada la anterior relación, un silsesquioxano con un grado particular de condensación, puede ser descrito por los valores de a y b , por ejemplo $a7b3$ indica un silsesquioxano que contiene siete átomos de silicio y tres átomos de hidrógeno (Figura 3.1c). Sin embargo es importante hacer notar que, en general, para cualquier valor de a y b , se puede dibujar más de una estructura, de tal manera que para $a8b2$, dos estructuras de silsesquioxano son descritas en la literatura (Figura 3.2)¹.

La nomenclatura para los compuestos organosilanos fue establecida por Robert Sauer en 1944², sin embargo existe otra nomenclatura alternativa para silsesquioxanos que está basada sobre el número de unidades T que éste contenga (T_n). Una unidad donde el silicio está enlazado a tres oxígenos es comúnmente referido como una unidad T (una unidad M describe un átomo de silicio enlazado a un átomo de oxígeno, D cuando se enlaza a dos y Q cuando se enlaza a cuatro, como en el caso de un silicato.)³

Estructuralmente, los silsesquioxanos se presentan en diferentes formas: estructura aleatoria o estructura de red (del inglés, *network*), estructura de escalera (del inglés, *ladderlike*), estructura de jaula (del inglés, *cage*) y estructura de jaula parcialmente abierta; dentro de las dos primeras estructuras se agrupan a los poli(silsesquioxano)s y dentro de las dos últimas a los oligosilsesquioxanos.⁴

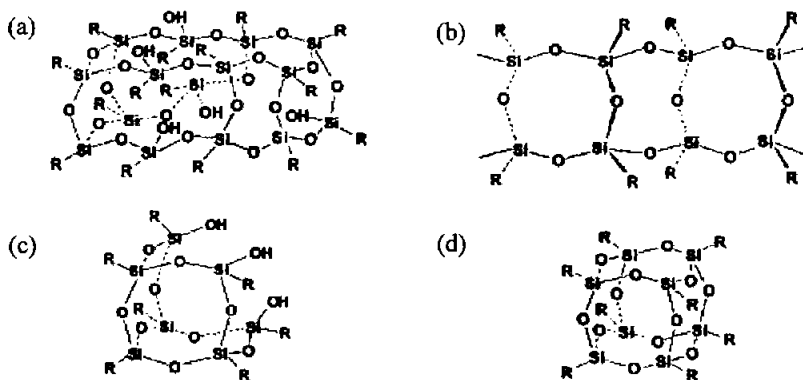


Figura. 3.1. a) Poli(silsesquioxano) de estructura aleatoria (PSSO), b) poli(silsesquioxano) de estructura de escalera (L-PSSO), c) oligosilsesquioxano de estructura de jaula semi abierta, e) oligosilsesquioxano de jaula (POSS).

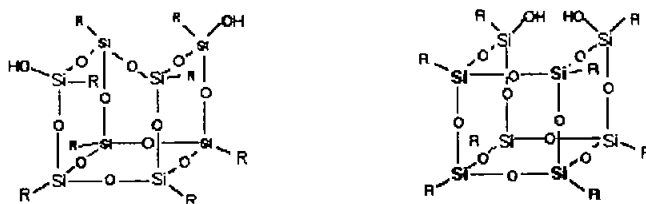


Figura. 3.2. Dos estructuras de silsesquioxano de jaula semi abierta con fórmula; $a8b2$.

3.1.1. OLIGOSILSESQUIOXANOS (POSS).

Llamados también silsesquioxanos oligoméricos poliédricos (POSS)¹, incorporan una verdadera estructura híbrida (orgánica-inorgánica), la cual contiene un esqueleto interno hecho de silicio y oxígeno en la relación ya mencionada, $(RSiO_{1.5})_x$, y que está externamente cubierta por un sustituyente orgánico. Estos sustituyentes pueden ser totalmente hidrocarbonados o pueden incorporar un rango de estructuras polares y grupos funcionales compatibles con polímeros, sistemas biológicos o superficies de otros materiales. Estos grupos pueden ser especialmente diseñados para ser reactivos o no reactivos. Nanoestructuras de POSS, con tamaños de 1 a 3 nm en diámetro, pueden ser consideradas como las partículas más pequeñas posibles de sílica.

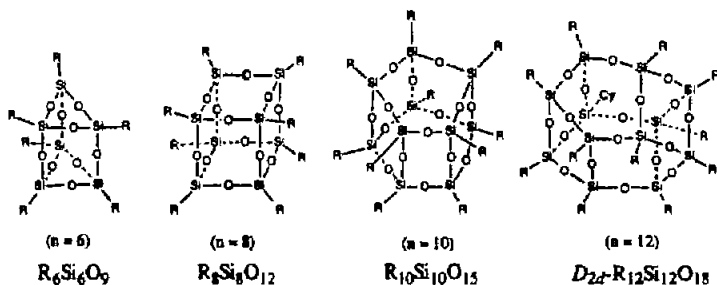
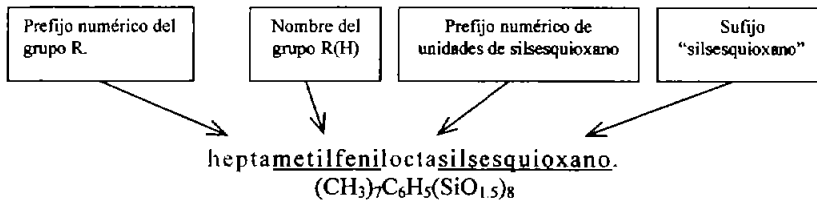


Figura. 3.3. Diferentes geometrías en las estructuras de jaulas.

Las estructuras de jaula se basan en eslabones Si-O formando un poliedro con un átomo de silicio en cada vértice (figura 3.3). Los sustituyentes se coordinan alrededor de los vértices de silicio formando un tetraedro. La naturaleza de los sustituyentes que se encuentran alrededor de la jaula (llamados sustituyentes exo) en un compuesto pueden determinar mucho las propiedades físicas. El número de unidades $(XSiO_3)$ impone la forma de la estructura, de las cuales son únicamente rígidas las de ocho y diez unidades. Una estructura de jaula envuelve algunos anillos conectados entre sí en un esqueleto molecular tridimensional. Para la nomenclatura de los POSS se utiliza la siguiente estructura terminológica:

¹ Del inglés: "polyhedral oligomeric silsesquioxanes, POSS"



Los oligosilsesquioxanos poliédricos son generalmente sustancias cristalinas incoloras y su volatilidad es extremadamente alta, además de ser potencialmente una clase de compuestos muy útil para diversas aplicaciones y ser considerados de interés teórico y práctico. Los POSS de jaula de tipo T_8 y T_{10} están presentes como subunidades en la zeolita tipo A (T_8) y zeolitas tipo X y Y (T_{10})¹¹ (figura 3.4).

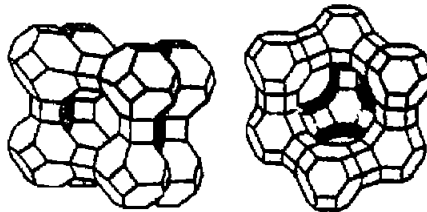
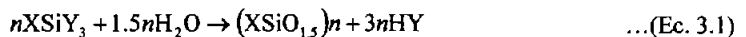


Figura 3.4. Estructuras de zeolitas. *Izq.* Zeolita tipo A relacionada con POSS T_8 ; *Der.* Zeolita tipo X y Y relacionadas con unidades POSS T_{10} .

3.1.1.1 Síntesis de Silsesquioxanos Oligoméricos Poliédricos (POSS): Voronkov⁵ *et al.* publicó en 1982 un resumen de los métodos de síntesis de compuestos POSS. Feher⁶ y colaboradores informaron los recientes progresos de síntesis de POSS en el año 2000. Existen un gran número de reacciones que conducen a la formación de POSS y sus derivados.^{7, 8, 9 y 10} Estas reacciones pueden dividirse en dos grandes grupos dependiendo de la naturaleza de los reactivos empleados. El primer grupo incluye las reacciones que conducen a nuevos enlaces Si-O-Si con la subsiguiente formación de la estructura de jaula poliédrica. Estas reacciones son complejas en multietapas y se parte de monómeros del tipo XSiY_3 , donde X es un sustituyente químicamente estable (tal como CH_3 , fenil, o vinil), y Y es un sustituyente altamente reactivo (tal como Cl, OH, o OR). Alternativamente, los POSS pueden formar silsesquioxanos policíclicos, cíclicos o lineales que son derivados de los monómeros tipo XSiY_3 .



El segundo grupo de reacciones involucra la manipulación de los sustituyentes del átomo de silicio sin afectar el esqueleto Si-O de la molécula. Un gran número de sustituyentes han sido incorporados a la estructura de silicio-oxígeno por Hybrid Plastics Co. Tales sustituyentes incluyen una gama de grupos funcionales tales como alcoholes, fenoles, alcoxisilanos, clorosilanos, ésteres, haluros, grupos alquilo y arilo, nitrilos entre otros. Muchos de los POSS funcionalizados se utilizan para la polimerización o copolimerización con otros monómeros derivados de POSS.

El proceso más común usado para obtener POSS es por la condensación hidrolítica de monómeros tipo XSiY_3 ^{11 y 12}, y es fuertemente dependiente de algunos factores tales como:

- a) Concentración inicial de monómero en la solución.
- b) Naturaleza del disolvente
- c) Carácter del sustituyente X en el monómero inicial
- d) Naturaleza del grupo funcional Y en el monómero inicial
- e) Tipo de catalizador utilizado
- f) Temperatura
- g) Velocidad de adición de agua y cantidad de agua añadida
- h) Solubilidad del POSS formado

3.1.2 POLI(SILSESQUIOXANOS) (PSSO)¹¹.

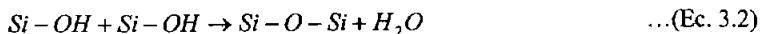
La condensación hidrolítica de organotrialcóxidos, $\text{RSi}(\text{OR})_3$, realizada en presencia de agua y catálisis ácida o básica permite obtener compuestos llamados poli(silsesquioxanos) (PSSO), o silsesquioxanos¹³. Patnode *et al.*¹⁴, en 1946 describen la síntesis de metilpoli(silsesquioxano) a partir de la hidrólisis de metiltriclorosilano obteniendo un sólido (polvo) blanco insoluble y altamente condensado. También menciona que se puede controlar el grado de condensación y entrecruzamiento diluyendo el metiltriclorosilano con algún disolvente miscible con el agua antes de la hidrólisis. Así, la hidrólisis en éter produce un polímero de bajo peso molecular al grado que puede ser soluble en el mismo disolvente. Pero este polímero soluble aún contiene grupos silanoles reactivos que pueden condensarse produciendo un polímero insoluble bajo la acción de agentes deshidratantes (calor, evaporación del disolvente) o bajo algunas circunstancias meramente con el pasar del tiempo. Los poli(silsesquioxanos) son típicamente sintetizados en dos pasos: el primero es una síntesis tipo sol-gel (hidrólisis/condensación) obteniendo un prepolímero de baja masa molecular. El segundo paso involucra subsecuentes reacciones hacia una forma final produciendo un material altamente entrecruzado con una estructura cuatro veces coordinada. Esta reacción de entrecruzamiento final incluye la condensación de grupos Si-OH residuales no reactivos, y puede incluir la hidrólisis u oxidación de Si-R (aplicación de calor), para formar un enlace covalente Si-O-Si (o "puente") resultando en sílica casi pura; alternativamente, los grupos funcionalizados R pueden reaccionar, por ejemplo en la formación de enlaces covalentes tales como: R-R o R-X-R, donde X es un agente entrecruzador. A diferencia de la sílica, el silsesquioxano polimérico puede ser procesado a baja temperatura, puro o en solución. Comparados con los siloxanos convencionales, los PSSO son funcionalizados inherentemente y así, pueden ser diseñados con un alto grado de entrecruzamiento.

La nomenclatura de esta familia de compuestos es semejante a los POSS con las siguientes variantes: se antepone el prefijo "poli", el resto del nombre se encierra entre paréntesis. Se omite el prefijo numérico tanto del grupo R como de unidades de silsesquioxanos, ya que no tienen relaciones estequiométricas definidas. Por ejemplo. Poli(metilsilsesquioxano).

Un parámetro importante que tiene una gran influencia en el comportamiento de los silsesquioxanos es el "grado de condensación intramolecular" del polímero antes de que se convierta finalmente en monolito. El grado de condensación intramolecular es una medida de cuantos átomos de silicio existen en un arreglo coordinado tres veces con puentes hacia átomos de oxígeno a razón de cuantos grupos silanoles existen sin reaccionar. En la formación de un polímero se lleva a cabo una reacción de condensación de dos grupos silanoles (o un grupo silanol con un derivado silanol) creando un puente Si-O-Si con la

¹¹ PSSO: proviene del inglés: Poly(silsesquioxanes).

eliminación de agua (u otra molécula pequeña, como metanol). Para el caso más simple la reacción puede ser escrita como:



En este proceso se espera obtener cadenas lineales o ramificadas, donde existen $n + 2$ grupos Si-OH no reactivos sobre la cadena o cadenas con anillos internos resultado de las reacciones de condensación intermolecular (donde n son unidades repetidas de silicio). Las condiciones de síntesis y la naturaleza del grupo R pueden afectar el grado de polimerización, por ejemplo condensaciones completas no ocurren. En vez de ello, se quedan algunos grupos silanoles no reactivos. Estos grupos silanoles no sólo controlan la reactividad del polímero en subsecuentes pasos, sino también controlan la forma molecular tridimensional del polímero, los cuales pueden influenciar propiedades tales como solubilidad y viscosidad en solución. Hasta ahora el número de grupos silanoles no reactivos ha sido muy a menudo medido por espectroscopía de infrarrojo. Sin embargo, el infrarrojo sólo da una medida promedio del número de grupos silanoles residuales en el polímero sin tomar en cuenta la dependencia de masa molecular. De aquí, la espectrometría de masas de tiempo de vuelo desorción/ionización de matriz asistida con láser es utilizada para determinar cuantitativamente el número específico de grupos silanoles (y así el número de estructuras de anillos en cada cadena) como una función del número de unidades repetidas en la molécula.¹⁵

Se ha reportado que POSS pueden convertirse parcialmente en PSSO a través de un proceso térmico (entre 240 - 340°C), en una serie de reacciones químicas bien estudiadas (figura 3.5).¹⁶

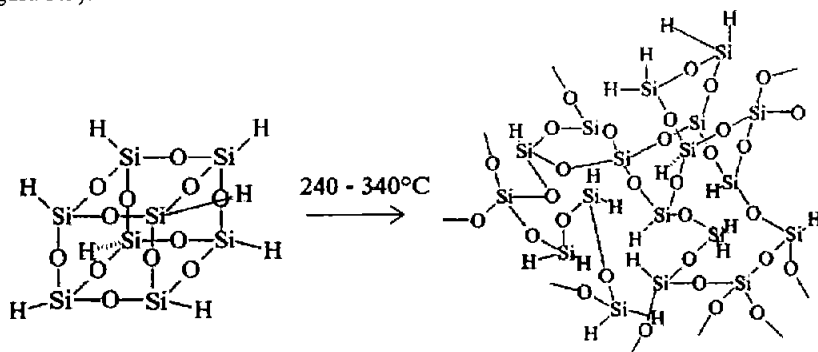


Figura 3.5. Conversión térmica parcial de un POSS en un PSSO.

3.1.3 POLI(SILSESQUIOXANOS) DE ESCALERA (LPSSO^{III})-(Figura 3.6)

Brown¹⁷ *et al.* fueron los primeros en reportar la síntesis de un poli(silsesquioxano) en forma de escalera de alto peso molecular (Ph-T)^{IV} por equilibrio de polimerización. Suminoe¹⁸ *et al.* prepararon poli(metilsilsesquioxanos) (Me-T) por hidrólisis de metiltriclorosilano seguido por una condensación consecutiva del hidrolizado. Recientemente, Li¹⁹ *et al.* sintetizaron y caracterizaron polivinil y poli(alilsilsesquioxanos)

^{III} Del inglés: Ladderlike poly(silsesquioxane) LPSSO.

^{IV} Unidades T y grupo R: fenil.

por medio de una polimerización acoplada por etapas. Si la estructura es completamente en escalera, ésta consiste en unidades estructurales T_3 .

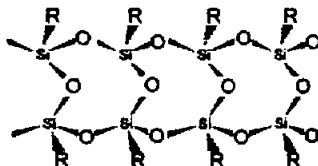


Figura 3.6. Estructura de un silsesquioxano de escalera (LPSSO).

Los LPSSO son los compuestos que menos se han investigado. Sólo recientemente se ha comenzado a estudiar estos polímeros.^{20, 21 y 22}

3.2. DETERMINACIÓN DE ESTRUCTURAS MOLECULARES DE POSS Y PSSO.

3.2.1. ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR, (RMN EN ESTADO SÓLIDO).

Las estructuras moleculares de POSS y PSSO pueden ser determinadas por RMN de ^{13}C , ^1H y ^{29}Si . Esta técnica determina si en el proceso de síntesis se formaron enlaces Si-O-Si o aún persisten Si-OH, el entorno de un átomo de carbono (proveniente del grupo R) y en cierta medida cuantificar el grado de condensación (grado de reacción) en los geles por la relativa abundancia de núcleos de silicio T_1 , T_2 , y T_3 . La ausencia de resonancias Q en el espectro de RMN ^{29}Si (un átomo de silicio unido a cuatro átomos de oxígeno) confirman que el enlace C-Si permanece intacto durante la polimerización de sol-gel.²³ Engelhardt et al.²⁴ en 1981 desarrollaron una técnica en RMN ^{29}Si ^V que permite obtener espectros de muestras sólidas de polisiloxanos con alta resolución. Engelhardt y colaboradores reportan el espectro del poli(hidrosilsesquioxano)^{VI} observando una señal a $\delta = -85.5$ ppm ($\delta = 0.0$ ppm, TMS) asignando dicha señal a unidades T_H (HSi-O_3). La siguiente tabla resume ciertos valores de desplazamientos químicos en RMN ^{29}Si para señales de diferentes silsesquioxanos reportados en la literatura.

Tabla 3.1.: ^β: Absorción resonante y se identifica como un pico fuerte. ^α: Absorción defectiva de Si y se identifica como un pico débil. R: 3-(4-nitrofenoxi)propil-.

RMN ^{29}Si					
Δ (ppm)	Unidad asignada	Material de partida	Autor	Estructura global	Ref.
-65 ^β	$\text{MeSiO}_{1.5}$	MeSiCl_3	Maciel <i>et al.</i> (1981)	PSSO	25
-55 ^α	$\text{MeSi(OH)O}_{2/2}$	MeSi(OEt)_3			
-85	$\text{HSiO}_{1.5}$	HSiCl_3	Belot <i>et al.</i> (1991)	PSSO	26

^V En el caso de RMN ^{29}Si , debe de realizarse el análisis con polarización cruzada ^{29}Si - ^1H (CP, cross polarization) en combinación con un desacoplamiento protónico de alto poder para obtener espectros de RMN ^{29}Si con líneas estrechas y muy bien resueltas. Engelhardt y colaboradores demostraron que los espectros de RMN de ^{29}Si en estado líquido y sólido (con las condiciones antes planteadas) son equivalentes.

^{VI} Obtenido por la hidrólisis de HSiCl_3 .

-64.8 ^β	MeSiO _{1.5}	MeSiCl ₃	Baney <i>et al.</i> (1995)	POSS	3
-55.3 ^α	MeSi(OH)O _{1.5}				
-84.6 ^β	PhSiO _{1.5}				
-76.5 ^α	PhSi(OH)O	PhSiCl ₃	Li <i>et al.</i> (1996)	LPSSO	27
-73.6 ^α					
-86.2 ^β	Vinil-SiO _{1.5}	Vinil-SiCl ₃			
-77.0 ^α	Vinil-SiO(OH)		Li <i>et al.</i> (1999)	LPSSO	19
-77.3 ^β	allyl-SiO _{1.5}	Allyl-SiCl ₃			
-68.2 ^α	allyl-SiO(OH)				
-65.0 ^β	NH ₂ -SiO _{1.5}				
-53 al	NH ₂ -SiO(OH)	R-SiCl ₃	Liu <i>et al.</i> (2000)	LPSSO	28
56 ^α					
-65.3 ^β	MeSiO _{1.5}	MeSi(OMe) ₃	Loy <i>et al.</i> (2000)	PSSO	29
-66.5 ^β	EtSiO _{1.5}	MeSi(OEt) ₃		(Xerogel)	

También se puede consultar en la literatura trabajos sobre investigaciones espectroscópicas de RMN de ²⁹Si sobre metalosiloxanos derivados de organosilanotrioles³⁰.

3.2.2. ANÁLISIS TÉRMICO.

Los silsesquioxanos en general exhiben buena estabilidad térmica. El inicio de la descomposición de estos materiales ocurre a temperaturas intermedias entre la fusión de la cadena orgánica polimérica (R) y la fusión de la sílica, sin embargo, también existen materiales que comienzan a descomponerse antes de llegar a la temperatura de fusión. En el Análisis Termogravimétrico (TGA) se puede determinar la máxima temperatura que puede mantener la estructura antes de que se descomponga. En los PSSO, la formación de materiales resistentes a la oxidación (como el oxicarburo de silicio) a elevadas temperaturas, a menudo produce resultados de análisis de combustión que normalmente serían difíciles de obtener. La potencial ventaja de esto es que a nivel molecular la mezcla de sílica inorgánica y la cadena orgánica hacen a los PSSO candidatos como precursores cerámicos.²¹ Por otro lado, Kitakohji *et al.*³¹ compararon la estabilidad térmica de un poli(metilsilsesquioxano) con una poliimida, la descomposición en aire comenzó a 460°C para ambos compuestos, pero la temperatura de descomposición del PSSO térmicamente curado a 350°C fue de 520°C en aire. El poli(metilsilsesquioxano) se caracteriza por su baja pérdida de peso a altas temperaturas (aproximadamente 800°C), aunque la temperatura de descomposición inicial es inferior que la del poli(fenilsilsesquioxano). Teóricamente, el poli(metilsilsesquioxano) pierde 10.5% en peso para su total conversión a SiO₂, y para el poli(fenilsilsesquioxano) pierde 53.5% en el mismo proceso.³ En la literatura se pueden encontrar aplicaciones específicas de TGA en PSSO y compuestos similares.^{32, 33 y 34} Yu *et al.*³⁵, investigaron la estabilidad térmica de hidrogenometilsilsesquioxano (HMSQ), utilizando la técnica TGA/DTA^{vii}. La figura 3.7 muestra el termograma de HMSQ realizado en atmósfera de aire; la descomposición o en este caso combustión del material comienza en 400°C y se le atribuye a la pérdida de H- y CH₃- obteniendo finalmente sílica.

^{vii} DTA: Análisis Térmico Diferencial, por sus siglas en inglés Differential Thermal Analysis.

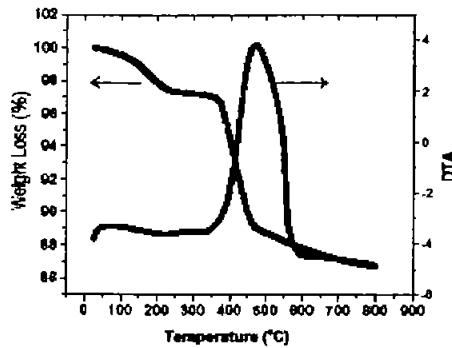


Figura 3.7. Termograma (TGA/DTA) de HMSQ conducido bajo atmósfera de aire. Figura obtenida de Yu, Suzhu *et al.* Chemical Physic Letters 380(2003)111.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es otra técnica térmica por medio de la cual se caracteriza a los materiales poliméricos (entre otros) ya que proporciona información sobre el grado de amorficidad o cristalinidad de un polímero.^{17, 26 y 36.} La DSC mide transiciones térmicas, que son cambios que tienen lugar en el polímero cuando éste se calienta y se identifican por medio de a) temperatura de fusión (T_f) o b) temperatura de transición vítrea (T_g) (figura 3.8). La T_f es característica de un polímero cristalino y la T_g distingue a un polímero amorfo, pero incluso los polímeros cristalinos tienen alguna porción amorfa. Esta porción generalmente constituye el 40-70% de la muestra polimérica. Esto explica por qué una misma muestra de un polímero puede tener tanto una temperatura de transición vítrea como una temperatura de fusión. Pero lo importante es saber que la porción amorfa sólo experimentará la transición vítrea, y la porción cristalina sólo la fusión.

Ramírez *et al.*³⁷, reportan la cristalinidad de un POSS utilizando la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

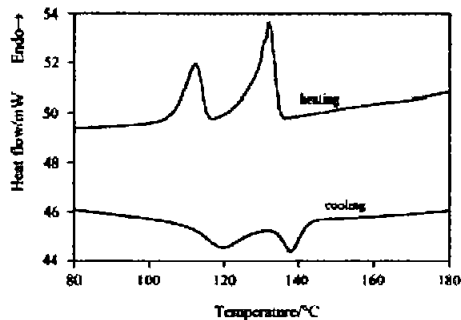


Figura 3.8. Termograma parcial de DSC de glicidilisobutil-POSS a $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Calentamiento y enfriamiento. Presenta dos picos de fusión (112.4 y 133.4°C) y dos picos de cristalización en la etapa de enfriamiento (119.1 y 139.2°C). Figura obtenida de Ramírez, C. *et al.* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 72(2003)421.

3.2.3. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.

Desde que Scott³⁸ identificó y reportó a los silsesquioxanos en 1946, se ha utilizado la espectroscopía de infrarrojo (IR) para la caracterización de dichos compuestos. En la literatura se ha encontrado una gran cantidad de información sobre bandas en el IR para la identificación de grupos funcionales que los relacionan con la estructura de los silsesquioxanos, para POSS^{39, 40, 41 y 42}, L-PSSO^{43, 25, 26, y 33. VIII} y PSSO^{3, 44, 45 y 39}. Chang-Chung et al.⁴⁶ reportan la transformación térmica parcial del hidrogenosilsesquioxano de una estructura de jaula (POSS) a una estructura polimérica (PSSO) monitoreada por medio de espectroscopía de infrarrojo^{IX} (figura 3.9), en la cual se puede observar el aumento y disminución de dos bandas asignadas a Si-O-Si (para POSS ubicada en 1130 cm^{-1} decrece; mientras que para PSSO se encuentra en 1070 cm^{-1} y crece).

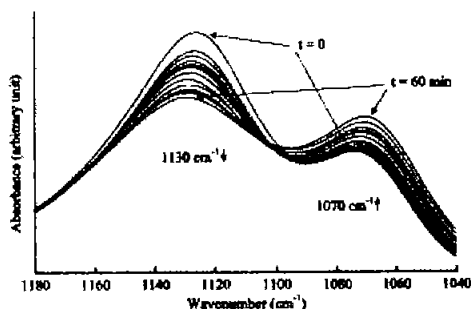


Figura 3.9. Espectro de infrarrojo (parcial) donde se aprecia el cambio en la intensidad de dos bandas características del hidrogenosilsesquioxano, como resultado de la transformación parcial en la estructura del material por tratamiento térmico (estructura de caja, $t = 0$ min.; a una estructura polimérica, $t = 60$ min.).

Wei-Chih et al.⁴⁷ reportan el mismo fenómeno para el metilsilsesquioxano; esto confirma que se puede identificar y diferenciar estructuras de caja (POSS) de poliméricas (PSSO) y mezclas de éstas por IR. Launer⁴⁸ (en un documento editado por Arkles, B.; *et al.*) compiló en tablas los datos de IR que correlacionan posiciones de bandas características de algunos grupos de organosilanos con la estructura, como resultados del trabajo de muchos investigadores. Estas correlaciones, mostradas parcialmente en la tabla 3.2., deben ser usadas para líquidos o soluciones, sin embargo sólidos no cristalinos (polímeros amorfos, vidrios) tienden a tener espectros similares a sus espectros en solución. Los sólidos cristalinos a menudo presentan desplazamientos y divisiones en las bandas cuando se comparan con posiciones de bandas de las muestras en el estado líquido.

^{VIII} Sin embargo, Baney *et al.*³ subrayan que la espectroscopía de infrarrojo no puede distinguir estructuras de escalera de estructuras de cajas y poliméricas.

^{IX} Los pioneros en hacer el estudio de transformación térmica del hidrogenosilsesquioxano son Belot *et al.*²⁶, sin embargo son Chang-Chung *et al.*⁴⁶ quienes utilizan la espectroscopía de infrarrojo como herramienta principal en el seguimiento de la reacción.

Tabla 3.2. Grupos funcionales, característicos en los compuestos de silsesquioxanos, con sus valores de frecuencias (en cm^{-1}) en el Infrarrojo. Reproducción parcial de las tablas de Launer^{4,6}

Grupo	Frecuencia (en cm^{-1})	Comentario
$\text{Si-CH}_2\text{CH}_3$	1250-1220, 1020-1000, 975-945.	La banda de 1250-1220 cm^{-1} que pertenece a Si-CH_2 - es mucho más débil que la banda 1260 cm^{-1} asignada a Si-CH_3 .
Si-O-Si	1130-1000	Los siloxanos muestran una o más bandas muy fuertes en la región de 1130-1000 cm^{-1} . Disiloxanos y ciclosiloxanos de anillos pequeños muestran una simple banda Si-O-Si . Cuando las cadenas de siloxanos se hacen más largas o ramificadas, la absorción por Si-O-Si se hace más ancha y compleja mostrando dos o más bandas sobrepuestas.
$[\text{RSiO}_{1.5}]_x$, $10 \text{ o } 12$	1130-1115	Los polisiloxanos formados por unidades T, $[\text{RSiO}_{1.5}]_x$, a menudo muestran una absorción ancha (debido a la estructura amorfa) en toda la región de 1160-1000 cm^{-1} . En otras preparaciones de polímeros T-completos, hay dos bandas características, una alrededor de 1130 cm^{-1} y la otra alrededor de 1040 cm^{-1} .
$[\text{RsiO}_{1.5}]_x$	1160-1000	

3.2.4. ESPECTROSCOPIA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La espectroscopia por Difracción de Rayos X (DRX) permite determinar estructuras cristalinas y el grado de dicha cristalinidad de un material sólido. Cuando el sólido es cristalino o puede ser recristalizado obteniendo cristales bien definidos puede emplearse la difracción de rayos X de monocristal. Cuando el sólido no puede ser recristalizado puede utilizarse la difracción de rayos X en polvo.

Barry *et al.*³⁹, en 1955, fueron de los primeros en determinar por DRX en polvo una serie de compuestos de POSS. Los primeros trabajos de caracterización de PSSO por XRD-polvos fueron reportados por Takiguchi^{49 y 50}, quien observó halos anchos para metil y fenil(polisilsesquioxano), producto de la hidrólisis de sus correspondientes triclorosilanos. En la literatura se encuentra información de caracterización e interpretación utilizando esta técnica de POSS^{51, 52}, L-PSSO^{17, 26 y 33} y PSSO^{3, 30 y 53}. La figura 3.10 muestra un ejemplo de un difractograma en este tipo de muestras.

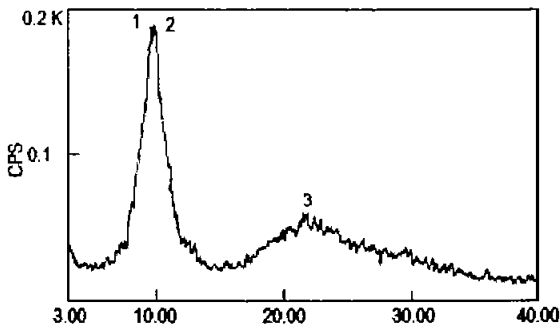


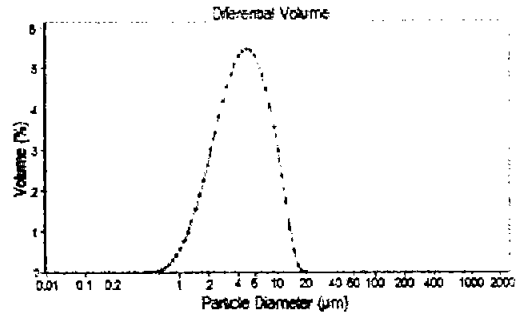
Figura 3.10. Difractograma de rayos X de Alil-T. Muestra dos grupos de señales. El primer grupo, dos picos, representa la distancia interplanar la cual corresponde a la distancia entre cadena y cadena. El segundo grupo, denominado halo, cubre un amplio rango de ángulo difractado el cual representa el espesor de las cadenas moleculares. Se concluye que el compuesto posee una estructura ordenada. (Trabajo de Li *et al.*¹⁹)

3.2.5. POROSIDAD.

Los poli(silsesquioxanos) sintetizados por la vía sol-gel, dependiendo principalmente del proceso de secado, pueden clasificarse en aerogeles y xerogeles. Los PSSO xerogeles exhiben áreas superficiales que van desde los no porosos hasta los altamente porosos (0.1 - 900 m²/g); Los PSSO aerogeles normalmente son porosos (350 - 1000 m²/g).

Recientemente, en los materiales inorgánicos amorfos, se han introducido moléculas o plantillas moleculares para generar porosidad. En este caso, los materiales híbridos orgánico-inorgánico, como los PSSO son de interés para la preparación de materiales con porosidad controlada. Chevalier *et al.*⁵⁴ reportan la síntesis de un material de PSSO, a través del proceso sol-gel, donde introducen moléculas orgánicas volátiles que después de gelificar, se lleva a cabo un tratamiento térmico eliminando dichas moléculas orgánicas (plantillas), obteniendo sílica con un determinado tamaño de poro que es impuesto por el tamaño de la plantilla usada. Similares trabajos se encuentran en la literatura con algunas variantes^{55 y 56} (figura 3.11).

Figura 3.11. Perfil de distribución de tamaño de partícula de un material PSSO sintetizado por medio del método sol-gel y posteriormente calcinado a 600°C para la eliminación de la plantilla porosa. Gráfica de Volumen Diferencial obtenido por medio de la técnica de porosimetría BET.⁵³



La porosimetría por adsorción de nitrógeno es una técnica conveniente para determinar áreas superficiales usando el método BET (Brunauer-Emmett-Teller). En los materiales porosos, los poros han sido divididos en tres grupos basados en los modelos matemáticos para calcular el tamaño del poro por datos de sorción gaseosa. Los microporos son poros con tamaño menor a 20 Å, Los mesoporos van de 20 – 500 Å y los macroporos son los que tienen tamaños de poro arriba de 500 Å²³.

3.3 APLICACIONES DE LOS SILSESQUIOXANOS.

Las aplicaciones de los silsesquioxanos han sido desarrolladas apenas en los últimos 20 años. Con las nuevas metodologías de síntesis ahora es factible preparar POSS que poseen diferentes propiedades con aplicaciones muy particulares (figuras 3.12 y 3.13). Por ejemplo, la estructura porosa de los PSSO-xerogeles es estudiada para el crecimiento de nanopartículas²³. La compatibilidad química de estas metodologías (una de ellas la de sol-gel) permite incorporar complejos de metales de transición que sirven como precursores a agregados metálicos. Esto lleva a una nueva clase de compuestos, los metalosilsesquioxanos (POMSS)^{57 y 58}, donde se ha investigado la síntesis de silsesquioxanos con metales de transición^{59 y 60} en busca de materiales que posean actividad catalítica⁵², como por ejemplo: la oxidación del agua para la producción de oxígeno⁶¹, hidroformilación de sustancias orgánicas⁶², también funcionan como modelos de soportes catalíticos en la industria petroquímica⁶³.

Materiales de silsesquioxanos con propiedades fotocromáticas pueden ser sintetizados con moléculas que presentan dicho fenómeno (tal como espiropiranos y espirooxacinas) atrapadas en matrices de PSSO con dominio hidrofílico. Estos materiales son irradiados con longitudes de onda del UV y se forma el zwitterion coloreado estabilizado por el dominio de la matriz. Esta coloración puede desaparecer por irradiación en el rango del visible (fotocroísmo reversible). El mismo material puede ser sintetizado con moléculas que tienen propiedades luminiscentes (conteniendo iones metálicos tales como Nd³⁺, Sm³⁺, Dy³⁺, Er³⁺ y Tm³⁺)⁶⁴.

En el proceso de sol-gel, los PSSO que tengan propiedades de alta maleabilidad son transformados a fibras de sílica por una subsiguiente pirólisis, esto permite señalar que los PSSO son precursores cerámicos⁴².

Pinturas inorgánicas ricas en zinc basadas en estructuras Q se emplean como cubiertas resistentes a la corrosión y recubrimientos en acero para alta temperatura. En la tecnología del acabado automovilístico es ahora empleado como material polimérico de recubrimiento que provee resistencia a la abrasión. En la tecnología de materiales, partículas y adhesivos han incursionado en varios campos, inclusive en la química de cosméticos. En ciencias de separación, tal como

materiales de soporte en columnas para HPLC, ofrecen mejor estabilidad en un rango muy amplio de pH y baja concentración de grupos silanoles. En materiales de recubrimiento de columnas capilares, en cromatografía gaseosa, sirven para aumentar la estabilidad térmica⁶⁵.



Figura 3.12. *Izq.* Acabados en la superficie de los automóviles como en el Honda Civic tiene profundidad, lustre y resistencia al ambiente, es el resultado de una compleja mezcla de materiales PSSO. *Der.* Cable aislante hecho de Etileno-propileno dien monómero (EPDM), es otro ejemplo de tecnología PSSO en la cual la fase orgánica es la dominante. Arkles B. MRS Boletín, mayo 2001, 404.



Figura 3.13. *Izq.* Capas ultra delgadas de PSSO son usadas como intercapas dieléctricas. *Der.* Impresión de microcircuito generado por placa de dióxido de silicio en sílica a partir de β -cloroetililsilsequioxanos dan la habilidad de construir mas que repujar, para crear estructuras dieléctricas. Arkles B. MRS Boletín, mayo 2001, 403.

La fabricación de películas porosas con bajas constantes dieléctricas ha sido exitosamente llevada a cabo y sirven como aislantes en circuitos eléctricos^{34, 35 y 66}. La química del plástico es otra área que ha sido beneficiada con estos compuestos, que han funcionado como modificadores para polímeros termoplásticos⁶⁷ y termoestables. Recientemente se ha reportado la síntesis de un material de sílice por el proceso sol-gel donde es dopado con un agente extractante y utilizado para la remoción de iones metálicos de soluciones acuosas a niveles traza⁶⁸.

3.4 EXTRACCION DE METALES.

Los procesos que involucran la aplicación de la ley de distribución de fases de un soluto entre dos fases líquidas inmiscibles son usados ampliamente en química analítica, química industrial preparativa y procesos de laboratorio. En un sistema de dos fases un compuesto químico es distribuido de acuerdo a su relativa solubilidad en cada fase individual hasta alcanzar condiciones de equilibrio. La distribución de este compuesto entre estas dos fases es a menudo usada para enriquecer o separar una especie química de un grupo de especies o de una matriz, este proceso es llamado *extracción líquido-líquido*. En principio, los iones metálicos, debido a su carga eléctrica incluso si están hidratados, usualmente no se extraen en una fase orgánica. Sin embargo, al disponer de un ligando apropiado el cual forme un complejo metálico neutro, la situación cambia, porque este complejo puede ser fácilmente extraído a la fase orgánica⁶⁹. Hoy en día, la extracción líquido-líquido juega un papel analítico menos importante, debido a que consume tiempo y se producen demasiados desechos que no pueden eliminarse fácilmente. Dichas técnicas están siendo reemplazadas por otras más modernas y eficientes. Una de estas técnicas es la extracción en fase sólida por intercambio iónico, utilizando resinas que contienen agentes complejantes como grupos activos, los cuales son capaces de interactuar con iones metálicos formando enlaces de coordinación. A estos materiales se les llama *resinas quelantes*. La sorción de protones y de muchos iones metálicos sobre resinas quelantes es principalmente conducido por la formación de complejos en la resina, lo cual constituye la más importante diferencia entre el intercambio iónico simple y las resinas quelantes.

Las muchas aplicaciones de las resinas quelantes en la química de metales están, en parte limitadas por el hecho de que el equilibrio de distribución de iones metálicos entre la solución y la fase de resina depende fuertemente de las condiciones del sistema, de la composición de la solución y de la fase de resina. Diversos modelos han sido desarrollados y probados para entender y predecir tales equilibrios. Algunas veces una resina de intercambio iónico ha sido considerada desde un punto de vista puramente termodinámico como un sistema ternario⁷⁰. Esto ha permitido una reproducción exacta de los datos experimentales como función de la variación de la composición de la resina, pero pocas posibilidades de predicción a cuando las condiciones del sistema varían. Otros modelos fueron desarrollados basados en algún tipo de representación física de la resina. Un modelo diferente para las resinas de intercambio iónico es el modelo Gibbs-Donnan⁷¹. Este modelo es idóneo debido a que está basado sobre conceptos de equilibrio químico. Gregor⁷² utilizó este modelo para predecir los coeficientes de intercambio de metales sobre una resina de intercambio iónico.

Una resina de intercambio iónico contiene grupos activos cargados, fuertemente hidratados que se consideran como una fase acuosa contenida en un soporte orgánico elástico. Una importante consecuencia de este modelo es que los estados estándar y de referencia se asumen que son los mismos para la solución acuosa y la fase de resina, por lo que las constantes de protonación y complejación en la resina deben ser iguales a aquellas que en solución. Este modelo caracteriza los equilibrios de iones metálicos sobre resinas quelantes.

3.4.1 EQUILIBRIO DONNAN Y MODELO GIBBS-DONNAN⁷³.

La difusión de especies cargadas entre dos fases, solución acuosa y resina, puede dar pie a una diferencia de potencial (el potencial Donnan) en la interfase, causada por las diferentes movibilidades de las especies. Como consecuencia de esto, cuando un electrolito fuerte C_xA_y está presente en una solución que también está en contacto con una resina de

intercambio iónico, su distribución entre dos fases tiene lugar de acuerdo al siguiente equilibrio (equilibrio Donnan):

$$\{A\}^a \{C\}^c = \{\bar{A}\}^a \{\bar{C}\}^c \quad \dots(\text{Ec. 3.3})$$

$$\frac{\{B\}^{ba}}{\{C\}^{ca}} = \frac{\{\bar{B}\}^{ba}}{\{\bar{C}\}^{ca}} \quad \dots(\text{Ec. 3.4})$$

$$\frac{\{D\}^{cd}}{\{A\}^{ac}} = \frac{\{\bar{D}\}^{cd}}{\{\bar{A}\}^{ac}} \quad \dots(\text{Ec. 3.5})$$

Las llaves indican la actividad de las especies y las barras superiores significan que se encuentra en la fase de la resina. Las últimas dos ecuaciones se utilizan cuando electrolitos diferentes, en este caso B_bA_a o C_cD_d , están presentes en solución junto con C y A, respectivamente. El equilibrio Donnan es muy importante en este contexto, porque permite evaluar la actividad de un ión en la fase de resina, la cual no es posible medir experimentalmente.

Las resinas quelantes contienen grupos con átomos donadores que se hidratan en solución acuosa, por lo que puede ser considerada como una fase acuosa concentrada. Es razonable pensar que los complejos se formen entre el ión metálico M y los grupos activos dentro de la resina (H,L), similares a aquellos en la fase acuosa. El equilibrio de distribución del metal sobre la resina quelante se puede representar como:



Donde $p = nr - q$, la barra indica que estas especies se encuentran en fase de resina, y las cargas se omiten por simplicidad. El equilibrio de sorción representado en la ecuación 3.6 es válido en ambos casos, tanto en el intercambio aniónico como catiónico cuando se emplee con resinas quelantes. La correspondiente constante aparente de intercambio es:

$$\beta_{1npML} = \frac{[\overline{MH_pL_n}][H]^q}{[\overline{H_rL}]^n[M]} \quad \dots(\text{Ec. 3.7})$$

El subíndice de la constante β_1 indica: n , número de ligantes unidos al metal (L); p , número de protones por mol del complejo metálico ML presente en la resina. La concentración de las especies es expresada en mol Kg⁻¹ (molalidad) tanto en solución como en fase de resina.

De acuerdo a las ecuaciones 3.3 a la 3.5 y suponiendo que el equilibrio de sorción está sustentado por la ecuación 3.6, el coeficiente de intercambio está dado como:

$$\beta_{1npML} = \beta_{npL} \frac{\gamma_M \gamma_{H_rL}^n \{A\}^{(nr-q)}}{\gamma_{\overline{MH_pL_n}} \gamma_{H^+} \{\bar{A}\}^{(nr-q)}} \quad \dots(\text{Ec. 3.8})$$

$$\beta_{1npML} = \beta_{npL} \frac{\gamma_M \gamma_{H_rL}^n \{\bar{C}\}^{(nr-q)}}{\gamma_{\overline{MH_pL_n}} \gamma_{H^+} \{C\}^{(nr-q)}} \quad \dots(\text{Ec. 3.9})$$

Donde m es la carga del ión metálico, γ_Y indica el coeficiente de actividad de la especie Y -ésima, A es el contra-ión cuando éste es un anión, mientras que C es un catión, en este caso por simplicidad se consideran monocargados. Las ecuaciones 3.8 y 3.9 muestran que la constante de intercambio β_{npML} depende de la composición de la resina y de la solución y se relaciona con la constante de complejación termodinámica β_{npLi} , la cual, de acuerdo con el modelo, debe ser igual a la correspondiente constante en solución. Los coeficientes de actividad dentro de la resina no pueden ser determinados por el modelo Gibbs-Donnan, pero no dependen de la composición de la fase acuosa y son a menudo constantes en función de la composición de la resina. Así, la expresión $\beta_{npLi} \gamma_{H,L}^n / \gamma_{MH,L}$, es independiente de las condiciones y puede ser utilizada para caracterizar el proceso de sorción de un ión metálico sobre una resina quelante.

3.4.2. EXTRACCIÓN DE CADMIO (II) POR ÁCIDO BIS-(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO.

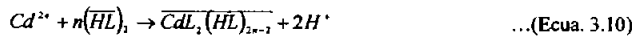
La extracción de cadmio (II) por el ácido bis-(2-etilhexil)fosfórico (de aquí en adelante en el texto abreviado D2EHPA, y HL en las fórmulas) ha sido estudiada bajo una variedad de condiciones experimentales. Muchos de los trabajos encontrados en la literatura describen la separación de cadmio y zinc en diferentes medios⁷⁴, sin embargo no se enfatizó el estudio del equilibrio. Casas et al.⁷⁵ discutieron tales equilibrios utilizando métodos numéricos y gráficos, determinando la composición de las especies extraídas dentro de la fase orgánica. Dichos resultados indican que la extracción de cadmio(II) en diferentes medios (Cl^- , ClO_4^-) puede ser explicada asumiendo la formación de dos especies, $CdL_2(HL)_2$ y $CdL_2(HL)_3$, donde HL es el D2EHPA y L es la forma desprotonada del D2EHPA. La siguiente tabla resume datos de constantes de algunos de los trabajos encontrados en la literatura.

Tabla 3.3 Constantes de equilibrio para $CdL_2(HL)_2$ y $CdL_2(HL)_3$ encontradas en la literatura. K_1 y K_2 son las constantes de formación de $CdL_2(HL)_2$ y $CdL_2(HL)_3$ definidas por:

$$K_1 = \frac{[CdL_2(HL)_2][H^+]^2}{[Cd^{2+}][HL]_2^2} \quad \text{y} \quad K_2 = \frac{[CdL_2(HL)_3][H^+]^3}{[Cd^{2+}][HL]_3^3}$$

respectivamente, y β_{14} y β_{15} son las constantes de formación de la ecuación 3.10 calculadas de la expresión

$$\beta_{14} = K_D^2 K_1 \quad \text{y} \quad \beta_{15} = K_D^{2.5} K_2. \quad \text{Donde} \quad K_D = \frac{[HL]_2}{[HL]^2}$$



Constantes de equilibrio para el sistema Cd(II) y D2EHPA						
Disolvente	Medio	Log K_1	Log β_{14}	Log K_2	Log β_{15}	Ref.
Amsco 80-125	NO_3^-	-1.8	7.6	---	---	76
Tolueno ^a	NO_3^-	-2.4	7.0	---	---	76
Tolueno	Cl^-	-3.75	5.67	---	---	77
Dodecano ^b	NO_3^-	---	---	-1.65	10.1	78
Tetradecano	ClO_4^-	---	5.71 - 6.23	---	9.90 ± 0.11	
Tetradecano ^c	Cl^-	---	5.08 ± 0.22	---	9.00 ± 0.04	

^a Valor corregido y estandarizado para tolueno como disolvente.

^b Valor de la constante tentativamente aceptado revisado por Kolarik., (Pure and Applied Chemistry. 54(1980)2593).

^c Considerando constantes condicionales.

3.5 CADMIO.

El cadmio no se encuentra en estado libre en la naturaleza, y la greenockita (sulfuro de cadmio), único mineral de cadmio, no es una fuente comercial de metal. Casi todo el que se produce es obtenido como subproducto de la fundición y refinamiento de los minerales de zinc, los cuales por lo general contienen de 0.2 a 0.4%. Estados Unidos, Canadá, México, Australia, Bélgica, Luxemburgo y República de Corea son fuentes importantes, aunque no todos son productores.

3.5.1. APLICACIONES DEL CADMIO.

El cadmio se deposita electrolíticamente sobre metales, principalmente hierro o el acero, sobre los que forma un revestimiento químicamente resistente. Se pueden hacer aleaciones con el cobre para utilizarlo en cables del tendido eléctrico. El cadmio abate el punto de fusión de los metales con los que se hace la aleación; se usa con Pb, Sn y Bi en la fabricación de fusibles para sistemas automáticos, alarmas contra incendios y fusibles eléctricos. Una aleación de cadmio con Pb y Zn se usa como soldadura para el hierro. Se usa también para las barras de control en plantas eléctricas nucleares por su capacidad de absorción de neutrones lentos, en especial el isótopo 113, y como blindaje contra neutrones en aparatos de medida. Las sales de cadmio se usan en fotografía y en la fabricación de fuegos de artificio, pinturas fluorescentes, vidrios y porcelana. El sulfuro de cadmio es empleado en un tipo de celda fotovoltaica, así como pilas recargables de níquel - cadmio. El sulfato de cadmio se usa en medicina como astringente. El sulfuro (CdS) y seleniuro (CdSe) se utilizan como pigmentos.

3.5.2. EFECTOS SOBRE EL MEDIO AMBIENTE Y TOXICOLÓGICOS.

a) *Seres humanos/mamíferos:* Además del tracto gastrointestinal y el pulmón, es el riñón el órgano más afectado por exposición crónica al cadmio. El cadmio es un metal tóxico de acumulación; su rápida solvólisis en ácidos débiles constituye un prerequisite fundamental para su fácil asimilación en el organismo: en el tracto gastrointestinal se resorbe un 5% del cadmio, que se deposita en el hígado y en los riñones. En Asia, las altas concentraciones de cadmio en el arroz, son las responsables de la enfermedad "Itai-Itai" que destruye los eritrocitos y produce proteinuria, rinitis, enfisema y bronquitis crónica. El cadmio y sus compuestos son carcinógenos. Un síntoma típico de intoxicación crónica es la excreción de β -microglobulina en la orina debido a la disfunción renal. También puede producir deformaciones óseas.

b) *Plantas:* El cadmio disminuye la tasa de fotosíntesis y transpiración y aumenta la frecuencia respiratoria. La absorción se produce no sólo por raíz sino también por los brotes y las hojas. Además de disminuir el rendimiento, la mayor amenaza reside en la contaminación de (acumulación en) las plantas de cultivo, dado que es así como el cadmio ingresa a la cadena alimenticia como metal tóxico de acumulación.

c) *Agua:* Entre el 65% y el 75% del cadmio que se encuentra en los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas está adsorbido a partículas en suspensión. Por acción de los agentes formadores de complejos puede ser removido de los sedimentos formando especies solubles altamente tóxicas. Su toxicidad para los peces depende, entre otros factores, del contenido de calcio del agua. En general, cuanto mayor es el contenido de calcio en el agua, tanto menor será el efecto tóxico del cadmio sobre los peces. La capacidad de autodepuración biológica de las aguas superficiales y subterráneas se ve perturbada a partir de una cantidad de 0,1 mg/l de cadmio (DVGW, 1988).

d) *Aire*: El cadmio es resistente a la intemperie, dado que se recubre de una capa de óxido que lo protege.

e) *Suelo*: La capacidad de retención del cadmio depende del contenido de álcalis intercambiables. Debido a que se adsorbe a partículas orgánicas del suelo, casi no se produce lixiviación. El horizonte de acumulación para el cadmio es la rizosfera (raíces). Con un pH de 6,5, la disponibilidad es mínima; al disminuir el pH del suelo, aumenta la asimilación de cadmio por parte de las plantas.

f) *Degradación, productos de la descomposición, tiempo de vida media*: El cadmio se acumula en el organismo y 50% de la cantidad acumulada se deposita en el hígado y en los riñones. La excreción de cadmio se produce preferentemente a través de la orina, en un promedio de 2 µg/d (0,2-3,1 µg/l). El tiempo de vida media biológica del cadmio en el cuerpo humano oscila entre 15 y 25 años (medido en los riñones, GROSSKLAUS, 1989).

g) *Cadena alimentaria*: El ser humano incorpora a su organismo aproximadamente un tercio del cadmio al que está expuesto con los alimentos de origen animal que consume y dos tercios con los de origen vegetal. Fumar aumenta considerablemente esta contaminación.

3.5.3. LEGISLACION Y ESTÁNDARES AMBIENTALES

Tabla 3.4. Algunos valores de límites máximos permisibles de Cadmio en el ambiente.

Medio/Receptor	Ámbito	País/Organismo	Valor	Fuente
Agua	Agua potable	EEUU	10 µg/L	s.DVGW. 1988
	Agua potable	OMS	5 µg/L	s.MERIAN. 1984
	Agua potable	México	5µg/L	Norma oficial M.
Suelos	Cultivos	EEUU	5 mg/Kg	s.LAU-BW, 1989
	Abonos (en 100 kg P ₂ O ₅)	EEUU	1,2-2,4 g Cd/ha	s.BREMER UMWELTINST., 1985
	Área urbana	OMS	0,01-20 µg/m ³	s.LAU-BW, 1989
Alimentos		OMS	0,07 mg/d	s.RÖMPP. 1979

OMS, Organización Mundial de la Salud.

DVGW, Asociación Científica y Técnica Alemana para Agua y Gas.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Pescarmona, Paolo P.; Maschmeyer, Thomas. "Oligomeric Silsesquioxanes: Synthesis, Characterization and Selected Applications." *Australian Journal of Chemistry*. 54(2001)583.
- ² Sauer, Robert O. "Nomenclature of organosilicon compounds." *Journal of Chemical Education*, 21(1944)303.
- ³ Baney, Ronald H.; Itoh, Maki; Sakakibara, Akihito; Suzuki, Toshio. "Silsesquioxanes." *Chemical Reviews*. 95(1995)1409.
- ⁴ Li, Guizhi; Wang, Lichang; Ni, Hanli; Pittman, Charles U. Jr. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) polymers and copolymers: A review." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 11(2001)123.
- ⁵ Voronkov, M. G.; Lavrent'yev, V. I. *Topics in Current Chemistry*. 102(1982)199.
- ⁶ Feher, F. J.; Terroba, R.; Jin, R.; Wyndham, K. O.; Lucke, S.; Brutchey, R.; Nguyen, F. *Polymeric Materials: Science & Engineering*. 82(2000)301.
- ⁷ Frye, C.L.; Collins, W.T. *Journal of the American Chemical Society*. 92(1970)5586.
- ⁸ Sprung, M. M.; Guenther, F. O. *Journal of the American Chemical Society*. 77(1955)3990.
- ⁹ Haddad, Timothy S.; Viers, Brent D.; Phillips, Shawn H. "Polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS)-styrene macromers." *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*. 11(2001)155.
- ¹⁰ Olsson, Kjell; Gronwall, Christina. "On octa-(arylsilsesquioxanes), (ArSi)₆O12. I. The phenyl, 4-tolyl, and 1-naphthyl compounds." *Arkiv for Kemi*. 17(1961)529.

- ¹¹ Harrison, Philip G. "Silicate cages: precursors to new materials (Review)" *Journal of Organometallic Chemistry*. 542(1997)141
- ¹² Para una revisión completa de los resultados de reacciones de condensación hidrolítica para la síntesis de POSS consultar: Frank J. Feher. "Polyhedral Oligosilsesquioxanes and Heterosilsesquioxanes" Gelest, Inc. www.gelest.com (Información consultada el 20 de marzo de 2004).
- ¹³ dell' Erba, I.; Fasce, D. P.; Williams, R. J. J.; Erra-Balsells, R.; Fukuyama, Y.; Nonami, H. "Poly(silsesquioxane) derived from the hydrolytic condensation of organotrialkoxysilanes containing hydroxyl groups." *Journal of Organometallic Chemistry*. 686(2003)42
- ¹⁴ Patnode, Winton; Wilcock, Donald F. "Methylpolysiloxanes" *Journal of the American Chemical Society*. 68(1946)358.
- ¹⁵ Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. "Polymeric silsesquioxanes: degree of intramolecular condensation measured by mass spectrometry." *Polymer* 41(2000)2219.
- ¹⁶ Chang-Chung, Yang; Wen-Chang, Chen. "The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing." *Journal of Materials Chemistry*. 12(2002)1138.
- ¹⁷ Brown, J. F.; Vogt, J. H. Jr.; Katchman, A.; Eustance, J. W.; Kiser, K. M.; Krantz, K. W.; *Journal of the American Chemical Society*. 82(1960)6194.
- ¹⁸ T. Suminoe, Y. Matsumura, O. Tomomitsu, Japanese Patent. Kokoku-S-60-17214, 1985 (Kokai-S-53-88099, 1978).
- ¹⁹ Li, Ze; Cao, Xinyu; Xu, Hui; Xie, Ping; Cao, Ming; Zhang, Rongben. "Synthesis and characterization of reactive ladderlike polyallylsilsesquioxane and polyvinylsilsesquioxane." *Reactive & Functional Polymers*. 39(1999)1.
- ²⁰ Xie Zusho, He Zhiqun, Dai Daorong, Zhang Rongben. *Chinese Journal of Polymer Science*. 7(2) (1989) 183.
- ²¹ Xie Zusho, Dai Daorong, Zhang Rongben, *Chinese Journal of Polymer Science*. 9(3) (1991) 265.
- ²² Xie Zusho, Jin Shunzi, Wan Youzhi, Zhang Rongben, *Chinese Journal of Polymer Science*. 10(9) (1992) 361.
- ²³ Loy, Douglas A.; Shea, Kenneth J. "Bridged polysilsesquioxanes. Highly porous hybrid organic-inorganic materials." *Chemical Review*. 95(1995)1431.
- ²⁴ Engelhardt G.; Jancke, H.; Lippmaa, E.; Samoson, A. "Structure investigations of solid organosilicon polymers by high resolution solid state ²⁹Si NMR." *Journal of Organometallic Chemistry*. 210(1981)295
- ²⁵ Maciel, Gary E.; Sullivan, Mark J.; Sindorf, Dean W. "Carbon-13 and silicon-29 nuclear magnetic resonance spectra of solid poly(methylsiloxane) polymers." *Macromolecules* 14(1981)1608.
- ²⁶ Belot, V.; Corriu, R.; Leclercq, D.; Mutin, P. H.; Vioux, A. "Thermal reactivity of hydrogenosilsesquioxane gels." *Chemical of Matters*. 3(1991)127.
- ²⁷ Li, Guizhi; Shi, Lianghe; Ye, Mailing. "Effect of polymerization conditions on the ladderlike structure of polyphenylsilsesquioxane." *Chinese Journal of Polymer Science*. 14(1996)41.
- ²⁸ Liu, Chunqing; Liu, Yang; Xie, Ping; Zhang, Rongben; He, Chaobin; Taishung Chung, Neal. "Synthesis and characterization of a novel alcohol-soluble ladderlike polysilsesquioxane containing side-chain with amino terminal groups." *Reactive & Functional Polymers*. 46(2000)175.
- ²⁹ Loy, Douglas A.; Baugher, Brigitta M.; Baugher, Colleen R.; Schneider, Duane A.; Rahimian, Kamyar. "Substituent effects on the sol-gel chemistry of organotrialkoxysilanes." *Chemistry of Materials*. 12(2000)3624.
- ³⁰ Voigt, Andreas; Murugavel, Ramaswamy; Ritter, Uwe; Roesky, Herbert W. "Infrared and ²⁹Si NMR spectroscopic investigations on metallasiloxanes derived from organosilanetriols." *Journal of Organometallic Chemistry*. 521(1996)279.
- ³¹ Kitakohji, T.; Takeda, S.; Nakajima, M.; Usui, M. *Japan Journal of Applied Physics*. 22(1983)1934.
- ³² Zhu, B.; Katsoulis, D. E.; Keryk, J. R.; McGarry, F. J. "Toughening of a polysilsesquioxane network by homogeneous incorporation of polydimethylsiloxane segments." *Polymer*. 41(2000)7559.
- ³³ Kim, K.; Adachi, K.; Chujo, Y. "Polymers hybrids of functionalized silsesquioxanes and organic polymers utilizing the sol-gel reaction of tetramethoxysilane." *Polymer*. 43(2002)1171.
- ³⁴ Yu, Suzhu; Wong, Terence K. S.; Hu, Xiao; Pita, Kantisara. "Structural and dielectric properties of mesoporous silsesquioxane films." *Chemical Physics Letters*. 384(2004)63.
- ³⁵ Yu, Suzhu; Wong, Terence K. S.; Hu, Xiao; Pita, Kantisara. "The comparison of thermal and dielectric properties of silsesquioxane films cured in nitrogen and in air." *Chemical Physics Letters*. 380(2003)111.
- ³⁶ Liu, Chunqing; Liu, Yang; Feng, Juan; Yuan, Quan; Xie, Ping; Dai, Daorong; Zhang, Rongben. "Synthesis and characterization of two novel functional ladderlike polysilsesquioxanes for nonlinear optical response." *Reactive & Functional Polymers*. 46(2001)213.
- ³⁷ Ramirez, C.; Abad, M.; Barral, L.; Cano, J.; Díez, F.; López, J.; Montes, R.; Polo, J. "Thermal behaviour of a polyhedral oligomeric silsesquioxane with epoxy resin cured by diamines." *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 72(2003)421.
- ³⁸ Scott, D. W. *Journal of the American Chemical Society*. 68(1946)356.

- ³⁹ Barry, Arthur; Daudt, William H.; Domicone, Joseph J.; Gilkey, John W. "Crystalline organosilsesquioxanes". *Journal of the American Chemical Society*. 77(1955)4248.
- ⁴⁰ Brown, John F. Jr.; Vogt, Lester H. Jr.; Prescott, Paul I. "Preparation and characterization of the lower equilibrated phenylsilsesquioxanes." *Journal of the American Chemical Society*. 86(1964)1120.
- ⁴¹ Frye, Cecil L.; Collins, Ward T. "The Oligomeric Silsesquioxanes, (HSIO₃/₂).". *Journal of the American Chemical Society*. 92(1970)5586.
- ⁴² Abe, Yoshimoto.; Gunji, Takahiro. "Oligo- and polysiloxanes." *Progress in polymer science*. 29(2004)149.
- ⁴³ Brown, John F. Jr.; Vogt, Lester H. Jr.; Katchman, Arthur; Eustance, John W.; Kiser, Kenneth M.; Krantz, Karl W. "Double chain polymers of phenylsilsesquioxane." *Journal of the American Chemical Society*. 82(1960)6194.
- ⁴⁴ Tyler, Leslie J. "Phenylsilanetriol." *Journal of the American Chemical Society*. 77(1955)770.
- ⁴⁵ Wallace, W. E.; Guttman, C. M.; Antonucci, J. M. "Polymeric silsesquioxanes: degree of intramolecular condensation measured by mass spectrometry." *Polymer*. 41(2000)2219.
- ⁴⁶ Yang, Chang-Chung; Chen; Wen-Chang. "The structures and properties of hydrogen silsesquioxane (HSQ) films produced by thermal curing." *Journal of Materials Chemistry*. 12(2002)1138.
- ⁴⁷ Wei-Chih, Liu; Chang-Chung, Yang; Wen-Chang, Chen; Bao-Tong, Dai; Ming-Shih, Tsai. "The structural transformation and properties of spin-on poly(silsesquioxane) films by thermal curing." *Journal of Non-Crystalline Solids*. 311(2002)233.
- ⁴⁸ Launer, Philip. (Arkles, Barry; et al.) "Infrared analysis of organosilicon compounds: spectra-structure correlations." Silicon Compounds Register and Review. Petrarch Systems. (1987) pp 100.
- ⁴⁹ Takiguchi, Toshio. "Reactions of some organochlorosilanes in acetona." *Journal of Organic Chemistry*. 23(1958)1216.
- ⁵⁰ Takiguchi, Toshio. "Preparation of some organosilanedioles and phenylsilanetriol by direct hydrolysis using aniline as hydrogen chloride acceptor." *Journal of the American Chemical Society*. 81(1959)2359.
- ⁵¹ Feher, Frank J.; Newman, David A.; Walzer, John F. "Silsesquioxanes as models for silica surfaces." *Journal of the American Chemical Society*. 111(1989)1741.
- ⁵² Feher, Frank J.; Budzichowski, Theodore A. "Silsesquioxanes as ligands in inorganic and organometallic chemistry." *Polyhedron*. 14(1995)3239.
- ⁵³ Kim, K.; Adachi, K.; Chujo, Y. "Polymers hybrids of functionalized silsesquioxanes and organic polymers utilizing the sol-gel reaction of tetramethoxysilane." *Polymer*. 43(2002)1171.
- ⁵⁴ Chevalier, Pierre M.; Corriu, Robert J. P.; Moreau, Joël J. E.; Chi Man, Michel Wong. "Chemistry of Hybrid Organic-Inorganic. Access to silica materials through chemical selectivity." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 8(1997)603.
- ⁵⁵ Chevalier, Pierre M.; Ou, Duan L. "Organosilsesquioxane particles prepared by controlled sol-gel process or heterocondensation with colloidal silica particles: A novel route towards nanoporous silica particles by a templating effect." *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 26(2003)597.
- ⁵⁶ Lee, Byunghwan; Kim, Younghun; Lee, Hyunjoo; Yi, Jongheop. "Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents." *Microporous and Mesoporous Materials*. 50(2001)77.
- ⁵⁷ Murugavel, Ramaswamy; Chandrasekhar, Vadapalli; Roesky, Herbert. "Discrete silanetriols: Building blocks for three-dimensional metallasiloxanes." *Accounts Chemical Review*. 29(1996)183.
- ⁵⁸ Feher, Frank; Rahimian, Kamyar; Budzichowski, Theodore; Ziller, Joseph. "Thallium-stabilizer silsesquioxides: Versatile reagents for the synthesis of metallasilsesquioxanes, including high-valent molybdenum-containing silsesquioxanes." *Organometallics*. 14(1995)3920.
- ⁵⁹ Gosink, Hans-Jürgen; Roesky, Herbert; Schmidt, Hans-Georg; Noltemeyer, Mathias; Imer, Erhard; Herbst-Imer, Regine. "Synthesis and structures of cyclic and acyclic metallasiloxanes of groups 5 - 7." *Organometallics*. 13(1994)3420.
- ⁶⁰ Murugavel, Ramaswamy; Voigt, Andreas; Ganapati Walawalkar, Mrinalini; Roesky, Herbert "Hetero- and Metallasiloxanes derived from silanediols, disilanediols, silanetriols and trisilanols." *Chemical Review*. 96(1996)2205.
- ⁶¹ Kuznetsov, Vladimir; Elizarova, Galina; Matvienko, Ludmila; Lantukhova, Irina; Kolomiichuk, Vsevolod; Zhdanov, Alexander; Shchegolikhina, Olga. "Polyhedral silsesquioxanes as precursors of tailor-made heterogeneous catalyst centres." *Journal of Organometallic Chemistry*. 475(1994)65.
- ⁶² (a) Ritter, Uwe; Winkhofer, Norbert; Murugavel, Ramaswamy; Voigt, Andreas; Stalke, Dietmar; Roesky, Herbert W. "Cubic group 13 heterosiloxanes with four Co₃(CO)₉C cluster units as substituents: Novel soluble model compounds for synthetic zeolites showing catalytic activity in hydroformylation reactions." *Journal of the American Chemical Society*. 118(1996)8580. (b) Ritter, Uwe; Winkhofer, Norbert; Schmidt, Hans-Georg;

- Roesky, Herbert W. "New cobalt catalysts for hydroformylations in two-phase systems." *Angewandte Chemie, International Edition in English*. 35(1996)524.
- ⁶³ Edelmann, Frank T. "Model Compounds for metal oxides on SiO₂ surfaces." *Angewandte Chemie, International Edition in English*. 31(1992)586.
- ⁶⁴ Sanchez, C.; Ribot, F.; Lebeau B. "Molecular design of hybrid organic-inorganic nanocomposites synthesized via sol-gel chemistry." *Journal of Materials Chemistry*. 9(1999)35.
- ⁶⁵ Arkles, Barry. "Commercial Applications of Sol-Gel-Derived Hybrid Materials." *MRS Bulletin*. 05(2001)402.
- ⁶⁶ Yu, Suzhu; Wong, Terence K. S.; Pita, Kantisara; Hu, Xiao; Ligatchev, Valeri. "Surface modified silica mesoporous films as a low dielectric constant intermetal dielectric." *Journal of Applied Physics*. 92(2002)3338.
- ⁶⁷ Haddad, Timothy; Lichtenhan, Joseph. "Hybrid organic-inorganic thermoplastics: Styryl-based polyhedral oligomeric silsesquioxane polymers." *Macromolecules*. 29(1996)7302.
- ⁶⁸ Khan, Aslam; Mahmood, Farzana; Ahmed, Shujaat; Khokhar, M. Younas. "Removal of Cd ions by sol-gel silica doped with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol" *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 27(2003)221.
- ⁶⁹ Kellner, R.; Mermet, J.-M.; Otto, M.; Widmer, H. M. "Analytical Chemistry" Ed. Wiley-VCH. Alemania 1998.
- ⁷⁰ Högfeldt, E. *Reactive Polymers*. 7(1988)81.
- ⁷¹ Helfferich, Friedrich. "Ion Exchange". McGraw-Hill, New York, NY, USA. 1962, p. 140.
- ⁷² Gregor, H. P., *Journal of the American Chemical Society*. 73(1951)642.
- ⁷³ Pesavento, María; Biesuz Raffaella. "Characterization and applications of chelating resins as chemical reagents for metal ions, based on the Gibbs-Donnan model." *Reactive & Functional Polymers*. 36(1998)135.
- ⁷⁴ (a) Rice, N. M.; Smith, M. R. *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*. 25(1975)379. (b) Rice, N. M.; Smith, M. R. *Can. Met. Q.* 12(1973)341.
- ⁷⁵ Casas, I.; Miralles, A.; Sastre, A.; Aguilar, M. "Extraction of cadmium(II) by organophosphorous compounds." *Polyhedron*. 12(1986)2039.
- ⁷⁶ Baes, C. F. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 24(1962)707.
- ⁷⁷ Kimura, R. *Pure and Applied Chemistry*. 54(1960)1038.
- ⁷⁸ Grima, R.; Kolarik, Z. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. 36(1974)189.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 REACTIVOS.

Ácido di(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA)	97%	Aldrich
Acetato de sodio	99%	Aldrich
Acetona	Q. P.	Reproquifin
Ácido acético (glacial)	99.7%	Baker Analyzed
Ácido clorhídrico	37%	J. T. Baker
Ácido fosfórico	85.6%	Baker Analyzed
Ácido nítrico	65.4%	J. T. Baker
Agua ASTM Tipo II	Resistividad: 10 MΩ·cm	
Cloruro de sodio	99%	Aldrich
Éter dietílico	99.5%	Merck
Etiltriclorosilano	99%	Aldrich
Fosfato diácido de sodio monohidratado	99%	Merck
Hidróxido de sodio	97%	Aldrich
Hidróxido de sodio	99.99%	Aldrich
n-heptano	Q. P.	JVC
Nitrato de cadmio (disolución estándar)	1000 ppm ± 1% Cd	Fisher Scientific
Nitrato de cadmio	99.1%	Baker
Nitrato cúprico (disolución estándar)	1000 ppm ± 1% Cu	Fisher Scientific
Nitrato férrico (disolución estándar)	1000 ppm ± 1% Fe	Fisher Scientific
Nitrato férrico noahidratado	98.4%	Baker analyzed
Nitrato de plomo (disolución estándar)	1000 ppm ± 1% Pb	Fisher Scientific
Nitrato de plomo	99%	Aldrich
Nitrato de sodio	100.4%	Baker Analyzed
Nitrato de zinc (disolución estándar)	1000 ppm ± 1% Zn	Fisher Scientific
Perclorato de sodio	99%	Aldrich
Ftalato ácido de potasio (patrón primario)	99.95 - 100.05%	Aldrich

4.2 SÍNTESIS DEL POLÍMERO HÍBRIDO COMPLEJANTE (PHC) O POLIETILSILSESQUIOXANO DOPADO CON D2EHPA (PSSDD).

En un vaso de precipitados de Teflón se mezcló Ácido Bis(2-etilhexil)fosfórico (D2EHPA, 23.2 a 55.2 mmol) y etiltriclorosilano (Et₃ClSi, 18.4 a 69.3 mmol) en medio éter, procurando mantener el nivel de éter constante agregando porciones cuando se requiriera. La mezcla se colocó en atmósfera de nitrógeno y se agitó magnéticamente por espacio de 1 a 2 horas. Posteriormente se le agregó lentamente de 5 a 10 mL de agua destilada manteniendo la agitación durante 30 minutos más. La mezcla se transfirió a un embudo de separación donde se dejó reposar por 10 minutos, la fase orgánica se recuperó en un vaso de precipitados y se dejó evaporar el solvente por 6 horas. Se trasladó a una caja de Petri y se introdujo al horno de 3 a 21 días a 80°C. Finalmente se trituró el material en un molino de bolas, utilizando un vial de polietileno de alta densidad (HDPE), durante 20 minutos; posteriormente es lavado con agua destilada hasta pH neutro y se secó en un desecador durante 24 horas. El material PSS se obtuvo de la misma manera que el PSSDD sólo que sin la adición D2EHPA. La metodología descrita anteriormente fue desarrollada dentro de ésta investigación y goza de originalidad.

4.3 ESTUDIOS DE CARACTERIZACIÓN.

4.3.1. ESTUDIOS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (POLVOS).

Todas las mediciones de las diferentes muestras se realizaron en un Difractómetro de Rayos X para Polvos Siemens D5000 utilizando la radiación $K\alpha$ de Cu (30kV y 40 mA). Los datos fueron obtenidos en el modo de $\theta/2\theta$ a temperatura ambiente y colectados a una velocidad de barrido de 2° (2θ) por minuto. Se utilizó filtro de Ni y portamuestras de vidrio. Las muestras fueron trituradas con mortero de ágata y colocadas cuidadosamente en el portamuestras (*ver Anexo 1, A.1.*).

4.3.2. ESTUDIOS POR FTIR-ATR (INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER CON ACCESORIO DE REFLEXIÓN TOTAL ATENUADA, ATR).

Todas las mediciones se realizaron en un Espectrofotómetro de infrarrojo por transformada de Fourier Perkin-Elmer (Spectrum GX) con accesorio de muestreo de ATR de diamante con sensor de presión electrónico (DuraSamplIR II), en el intervalo de 650 a 4000 cm^{-1} , para la adquisición de los datos se utilizó el programa (software) Spectrum QUANT+v4.51. Para el caso de muestras sólidas se utilizó la punta plana de compresión de acero inoxidable presionándola contra el diamante para obtener el espectro final, y en el caso de muestras líquidas se utilizó el anillo de acero. Para todas las muestras se realizaron 21 barridos (*ver Anexo 1, A.2.*).

4.3.3. ESTUDIOS POR ANÁLISIS TERMOTERMIGRÁFICO.

Los estudios termogravimétricos (TG) se realizaron en una Termobalanza Mettler Toledo modelo 851^o simultáneo a DTA, en un intervalo de temperatura de 25 a 1100 $^\circ\text{C}$, con una velocidad de calentamiento de 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, utilizando cápsulas de alúmina abiertas de 70 μl (peso de muestras entre 6 y 10 mg). Los estudios calorimétricos (DSC) se llevaron a cabo en un Termoanalizador acoplado al módulo de DSC 821^o Mettler Toledo, en un intervalo de temperatura de 20 a 180 $^\circ\text{C}$ utilizando cápsulas de aluminio con una apertura de parte superior, con capacidad de 40 μL (peso de muestras aproximadamente 5 mg). Ambos análisis fueron llevados a cabo bajo atmósfera de aire y de nitrógeno con una velocidad de flujo de 40 $^\circ\text{C}$ y el análisis de datos fue llevado a cabo con el programa (software) Star v.6.1 (*ver Anexo 1, A.3. y A.4.*).

4.3.4. ESTUDIOS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS.

Los estudios de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos para los núcleos ^{13}C , ^{29}Si y ^{31}P se llevaron a cabo en un Espectrómetro RMN Bruker ASX3000 de 300 MHz (frecuencia de H), procesando los datos en el programa (software) MestRe-C 2.3a^o 1996-2000. Se utilizaron las técnicas de HPDEC-MAS (High power proton decoupling en combinación con High speed magic angle sample) y CP-MAS (Cross-polarization en combinación con High speed magic angle sample) para conseguir espectros de alta resolución. Para la obtención de los espectros de ^{13}C y ^{29}Si la muestra se colocó en un rotor tipo Andrew de óxido de zirconio con un diámetro de 7mm y en el caso de ^{31}P se utilizó el mismo rotor tipo Andrew de óxido de zirconio sólo que con un diámetro de 4 mm. En todos los casos la velocidad de giro del rotor fue de 5 kHz y todas las mediciones se llevaron a cabo a temperatura ambiente. Se utilizó como referencia al Tetrametilsilano (TMS) para los núcleos de ^{13}C y ^{29}Si , y al ácido orto-fosfórico para el ^{31}P . En la siguiente tabla se resumen los parámetros generales utilizados para cada núcleo (*ver Anexo 1, A.5.*).

Tabla 4.1. Parámetros generales de los experimentos de RMN sólido de las muestras PSS y PSSDD.

Núcleo	Frecuencia de observación	Rotor	Técnica	Pulso de contacto	Tiempo de adquisición
^{13}C	75.470 MHz	ZnO_2 (7mm)	HPDEC-MAS	1, 5 y 15 ms	0.025 ms
			CP-MAS		0.025 ms
^{29}Si	59.630 MHz	ZnO_2 (7mm)	HPDEC-MAS	1 y 7 ms	0.050 ms
			CP-MAS		0.020 y 0.050 ms
^{31}P	121.490 MHz	ZnO_2 (4mm)	HPDEC-MAS		0.035 ms

4.3.5. ESTUDIOS DE SUPERFICIE Y POROSIDAD (ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO B.E.T.¹).

Los estudios de área superficial fueron realizados en un Porosímetro Brunauer-Emmett-Teller, BET; ASAP 2010, Micromeritics. Una muestra de material PSSDD (1.500 g) fue tratada térmicamente a 45°C por 12 horas al vacío en un tubo de pyrex. Posteriormente se sometió a estudios de adsorción/desorción pasando una corriente de nitrógeno donde se midió la presión relativa (P/P_0). La distribución del tamaño de poro fue obtenida por el método de cálculo BJH² (ver Anexo I, A.6.).

4.3.6. TITULACIÓN ÁCIDO-BASE DEL MATERIAL PSSDD PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CARGA (SITIOS INTERCAMBIABLES)³.

La capacidad de carga del PSSDD es el número de sitios monoactivos (debido a los sitios intercambiables), donde puede interaccionar con un metal, por unidad de masa o volumen obtenidos por titulación ácido-base. El D2EHPA es un agente extractante que intercambia protones en el proceso de extracción líquido-líquido de un metal, asumiendo que el D2EHPA se comporta de manera similar dentro del material como lo hace en extracción líquido-líquido, se puede calcular la cantidad de dichos protones presentes en el material provenientes del D2EHPA por titulación ácido-base relacionándolos con la cantidad de sitios activos intercambiables (D2EHPA disponible o activo) por gramo de material. Para llevar a cabo dicha titulación el material PSSDD debe de encontrarse en la forma ácida (forma protonada). El procedimiento a seguir es:

- Se preparó una disolución de HCl y NaOH ambos de concentración 0.010 M aproximadamente. Utilizando ftalato ácido de potasio (patrón primario) se normalizó el hidróxido de sodio y con esta disolución se normalizó la disolución de ácido clorhídrico. El punto de equivalencia fue determinado por el método de Gran⁴.
- Dentro de un Erlenmeyer de 125 mL, una cantidad conocida de material PSSDD (aproximadamente 0.100 g) en forma ácida se dispersó en un volumen determinado de disolución acuosa de perclorato de sodio (NaClO_4 , 0.1 M) conteniendo una cantidad conocida de ácido clorhídrico (HCl, 2.00 mL 0.10 M). Se agitó magnéticamente por espacio de 2 horas hasta que se estableció el equilibrio, y posteriormente se adicionaron volúmenes conocidos de disolución de hidróxido de sodio alcanzando el equilibrio entre 5 y 60 minutos para cada adición. El pH se midió con un electrodo de vidrio combinado a temperatura ambiente. En cada titulación se llegó hasta $\text{pH} = 11$.
- La capacidad de carga fue obtenida con la siguiente ecuación.

$$CC_{\text{PSSDD}} (\mu\text{mol/g}) = \frac{V_B C_B - (V_A C_A + V_B^{\text{blanco}} C_B)}{g \text{ PSSDD}} \times 1000 \quad \dots (\text{Ec. 4.1})$$

Donde:

- CC_{PSSDD}: Capacidad de carga del material PSSDD (en $\mu\text{mol/g}$)
 V_B: Volumen de base utilizado en la titulación
 C_B: Concentración de base (meq/L)
 V_A: Volumen de ácido añadido antes de la titulación (2.00 mL)
 C_A: Concentración de ácido (meq/L)
 V_B^{blanco}: Volumen de base utilizado en la titulación del blanco reactivo. El blanco reactivo es una mezcla de material PSS en un volumen determinado de una disolución de perclorato de sodio 0.1M.
 g PSSDD: Gramos de material PSSDD suspendidos en la disolución a titular.

4.3.7 MICROSCOPIA ÓPTICA.

Las fotomicrografías del material PSSDD y PSS fueron obtenidas en un Microscopio AutoIMAGE Perkin-Elmer, con magnificación 6X y 0.60 de apertura numérica. El microscopio contiene una videocámara de 1/3 pulgada mini color CCD y utiliza un sistema de señal PAL. El campo de visión en la ventana de monitor es de 0.50 x 0.40 mm.

4.4 ESTUDIOS DE EXTRACCIÓN METÁLICA

4.4.1. INSTRUMENTACIÓN GENERAL.

a) Determinación de la concentración de los iones metálicos:

La determinación cuantitativa de los iones metálicos se llevó a cabo en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica por Flama (EAAF), Perkin Elmer modelo 3100 de acuerdo a las especificaciones del fabricante. En todos los casos la flama fue aire-acetileno con posición de altura de rendija: Alta.

Las condiciones de trabajo para cada ión metálico se indican en la siguiente tabla:

Tabla 4.2. Parámetros generales para la determinación de cada ión metálico por AA.

Parámetros	Iones Metálicos				
	Cd(II)	Cu(II)	Fe(III)	Pb(II)	Zn(II)
λ (nm)	228.4	324.6	252.0	216.9	213.7
Apertura de rendija (nm)	0.7	0.7	0.2	0.7	0.7

b) Mediciones de masa:

Para la medición de masa se utilizó la Balanza Analítica Sartorius CP225D (semi-microbalanza; sensibilidad 0.01/0.1 mg)

c) Medición de pH:

Las mediciones de pH de las disoluciones metálicas fueron realizadas en un Potenciómetro Corning 440 con electrodo de vidrio combinado Orion 9103 BN. Las titulaciones ácido-base del material PSSDD fueron seguidas con un potenciómetro Metrohm 620 con un electrodo de vidrio combinado Cole Parmer Ag/AgCl.

d) Agitación de muestras (tipo Batch):

Los experimentos por la técnica tipo batch fueron realizados en un agitador mecánico marca Burrel modelo 75.

e) Agua desionizada:

El agua desionizada fue obtenida por medio de un Desionizador Barnstead Thermolyne D4741, obteniendo agua de calidad tipo ASTM II.

f) Experimentos en columna:

Los experimentos en columna fueron realizados utilizando una Bomba peristáltica Gilson Minipuls 3 con cabezal de 8 vías. Conectados con tubería de FIAS. Columna: se utilizó como columna una jeringa de plástico de 3 mL (cartucho de extracción), conteniendo 0.020 g de material PSSDD.

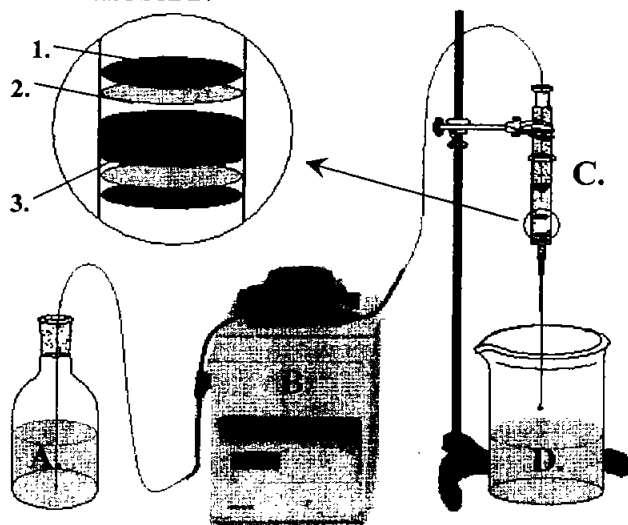


Figura 4.1 Esquema del equipo utilizado para los experimentos en columna. A. Botella de alimentación (disolución metálica); B. Bomba peristáltica; C. Cartucho de Extracción; D. Disolución Receptora.

Ampliación: 1. Filtro de Papel (Wathman No. 1); 2. Fibra de vidrio; 3. Material PSSDD, 0.020 g.

g) Trituración de la muestra:

Para la trituración de muestras se utilizó el molino de bolas Spex Mixer 800 con viales de HDPE (polietileno de alta densidad) y bolas del mismo material.

4.4.2. EFECTO DEL pH SOBRE LA EXTRACCIÓN DE CADMIO (II).

El efecto del pH de la disolución de extracción del cadmio (II) fue estudiado por la técnica de batch al equilibrio. Una disolución del metal (25 mL , $20 - 50 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$) en medio nitrato de 0.1 M NaNO_3 , fue agitada con aproximadamente 0.030 g de PSSDD por dos horas. El pH de la disolución fue ajustado antes de llegar al equilibrio entre 4.2 y 3.9 con ácido nítrico 0.01 M o hidróxido de sodio 0.01 M . Después de haber llegado al equilibrio, el pH de la disolución fue medido y la concentración del ión metálico en la disolución fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica de flama (EAAF). El metal retenido en el material fue desorbido con una disolución 0.05 M de ácido nítrico y su concentración fue determinada también por EAAF. Los experimentos de extracción metálica fueron realizados por triplicado.

4.4.3. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD DE CARGA DEL MATERIAL PSSDD PARA CADMIO (II).

La capacidad de carga metálica de un material sorbente es la cantidad máxima de metal en μmol retenido por gramo de material, en este caso de PSSDD ($\mu\text{mol Cd}^{2+}/\text{g PSSDD}$), cuando el equilibrio se ha alcanzado en una reacción de extracción. Dicha capacidad es exclusiva de cada metal dependiendo de las especies que están involucradas en tal equilibrio. La capacidad de carga (CC) para el cadmio (II) fue determinada por la técnica de batch agitando por 3 horas una disolución de cadmio ($[\text{Cd}^{2+}]$: 100 - 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, dentro de un rango que llega hasta 3 veces en exceso de metal frente al material PSSDD) en medio nitrato (0.1 M NaNO_3) con 0.030 g de material PSSDD. El pH fue ajustado con ácido nítrico y/o hidróxido de sodio 0.1 M, manteniendo las condiciones óptimas de extracción hasta el final del ensayo. Al terminar la extracción se determinó el pH y la concentración del metal en disolución por EAAF.

4.4.4. TIEMPO DE EQUILIBRIO DE SORCIÓN ENTRE METAL-PSSDD.

Para determinar el tiempo que se requiere para llegar al equilibrio de sorción entre cadmio (II) y el material PSSDD, una disolución del metal (25 mL, 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$) a pH constante fue agitada en viales de polipropileno durante 3 horas. A intervalos regulares de tiempo se tomaron alcuotas de la disolución y se determinó la concentración del metal. En cada ensayo se trabajó por triplicado.

4.4.5. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL IÓN NITRATO SOBRE LA EXTRACCIÓN DE CADMIO (II).

Para determinar el efecto de la concentración del ión nitrato sobre la extracción de cadmio (II), en viales de PP soluciones del mismo metal (25 mL, 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$) fueron puestos en contacto con 0.030 g de material PSSDD con diferentes concentraciones del ión nitrato (0.010 - 1.0 M) y bajo la técnica de batch fueron agitadas a pH constante por 3 horas. Se midió la concentración del metal por EAAF.

4.4.6. EFECTO DE LA PRESENCIA DE OTROS IONES METÁLICOS SOBRE LA EXTRACCIÓN DE CADMIO (II).

Se evaluó la extracción del cadmio en presencia de otros iones metálicos tales como Fe(III) , Zn(II) y Cu(II) , colocando soluciones de dichos metales (volumen final: 25.0 mL y concentración de metales: 20 $\mu\text{g/mL}$) en contacto con 0.030 g de material PSSDD, y utilizando la técnica de batch fueron agitadas a pH constante y óptimo para el cadmio por 3 horas. Se midieron las concentraciones de los iones metálicos por EAAF.

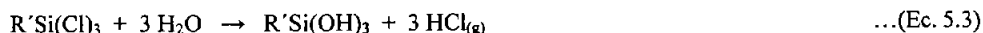
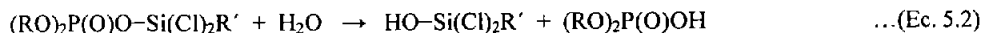
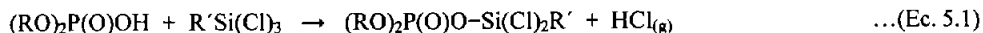
BIBLIOGRAFIA

- ¹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller. *Journal of the American Chemical Society*. 60(1938)309.
- ² E. P. Barrett, L.G. Joyner, and P.H. Halenda. *Journal of the American Chemical Society*. 73(1951)373.
- ³ Maria Pesavento, Raffaella Biesuz, Mario Gallorini, and Antonella Profumo. "Sorption Mechanism of Trace Amounts of Divalent Metal Ion on a Chelating Resin Containing Iminodiacetate Groups". *Analytical Chemistry*. 65(1993)2522.
- ⁴ Harris, Daniel C. "Análisis Químico Cuantitativo". Editorial Reverté S.A., 2ª. Edición. España 2001, pp 277.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 SÍNTESIS DE SILSESQUIOXANO DOPADO CON D2EHPA.

Las reacciones generales llevadas a cabo en la preparación del PSSDD son:



Donde el grupo R es 2-etilhexil y el grupo R' es etil.

El silicio es un elemento generalmente menos electropositivo comparado con metales de transición tales como el Ti y Zr utilizados en la síntesis de materiales cerámicos. La reducida carga parcial positiva $\chi(M)$ que presenta el silicio (por ejemplo, en $Si(OEt)_4$ es +0.32, mientras que $Ti(OEt)_4$ es +0.63 y $Zr(OEt)_4$ es +0.65) lo hace menos susceptible al ataque nucleofílico y considerando que el número de coordinación, N , y el estado de oxidación (el más frecuente), z , del silicio son equivalentes ($N = z = 4$) hace que la expansión de coordinación no ocurra espontáneamente con reactivos nucleofílicos¹. Es por ello que es necesario utilizar compuestos de silicio que tengan grupos unidos a él muy electronegativos, como el cloro, para que aumente la posibilidad del ataque nucleofílico sobre el mismo silicio.

La síntesis del material inicia con la mezcla de etiltriclorosilano, Et_3SiCl (Aldrich[®], 99%), con el Ácido bis(2-etilhexil)fosfórico, D2EHPA (Aldrich[®], 97%), utilizando como medio de reacción éter etílico (Merck[®], 99%). El Et_3SiCl es un reactivo que puede sufrir un ataque nucleofílico debido a que tiene buenos grupos salientes como lo es el cloro. Por otro lado el D2EHPA, siendo derivado del ácido fosfórico, contiene un grupo hidroxilo que puede atacar al Si del Et_3SiCl creando un enlace entre el D2EHPA sobre un monómero silano, liberando cloruro de hidrógeno (ecuación 5.1). Esta primera etapa se le llamó etapa de inicio.

En una segunda etapa, la etapa de hidrólisis ocurre lentamente (ecuación 5.2) sin embargo cuando se agregaron de 5.0 a 10.0 mL de agua desionizada (ecuación 5.3), agitando magnéticamente, se liberó el cloruro de hidrógeno de una manera repentina y violenta. Por lo que es importante adicionar el agua de una forma lenta y controlada. Después de 30 minutos de agitación, se separan las fases recuperando la orgánica, dejando evaporar el solvente toda la noche. Se transfiere a una caja de Petri donde se introduce en un horno a una temperatura de 80 ± 2 °C llevándose a cabo la última etapa, la etapa de Secado (ecuación 5.4), donde se producen diferentes procesos físicos y químicos propios de estos materiales, dichos procesos son la gelación y el envejecimiento. La *gelación* es el proceso donde los clusters (pequeñas agrupaciones) de silanoles crecen por condensación del mismo material o agregación de partículas hasta que los clusters se fusionan en uno solo, las uniones formadas entre los clusters producen un único súper cluster llamado *gel*. La formación del gel (en el punto de gelación, t_{gel}) va acompañada de cambios repentinos en el comportamiento reológico del material donde la viscosidad y la elasticidad se incrementan dramáticamente. En el proceso de *envejecimiento* se pueden caracterizar las siguientes sub-etapas: polimerización, maduración y sinéresis. La polimerización es el proceso central de esta etapa y está representada directamente por la ecuación 5.4; se define como el incremento en la

conectividad de la red producido por reacciones de condensación. Por la misma reactividad que presenta el silicio, la cinética de polimerización puede ser muy lenta y tardar hasta meses dependiendo de las condiciones en que se lleve a cabo dicho proceso, sin embargo puede acelerarse con el incremento de la temperatura. La maduración es un proceso de disolución y reprecipitación manejada por diferencias en solubilidad, entre superficies con diferentes radios de curvatura, provocando el cierre de poros (figura 5.1). La sinéresis, por su parte, es la contracción de la red del gel resultando en la expulsión de líquido de los poros, este proceso se cree que es causado por las mismas reacciones de condensación que se producen en la gelación (figura 5.2).

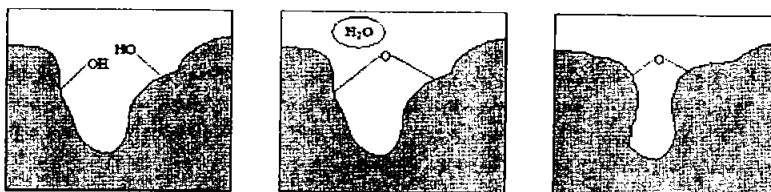


Figura 5.1. *Maduración*. Contracción resultado de la condensación entre grupos vecinos de una superficie y la reacomodación del nuevo enlace por la tensión creada.

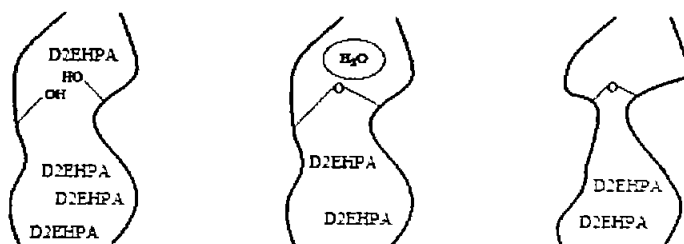


Figura 5.2. *Sinéresis*. Proceso de sinéresis, donde por las mismas reacciones de condensación se contrae el material cerrando poros y eliminando espacios forzando a que el líquido presente, en este caso el D2EHPA y agua producida en la reacción, sea desplazado hacia la superficie del gel, encapsulando parte del D2EHPA.

En la síntesis del material se llevaron a cabo todos estos procesos, los tiempos de gelación variaron dependiendo de las condiciones del mismo experimento, principalmente por la relación de D2EHPA y EtClSi que se mezclaron. El proceso de envejecimiento se observó con el endurecimiento del material y la aparición de líquido sobre la superficie del gel, en este caso el desplazamiento del D2EHPA de los poros del material (fig 5.6). En ninguno de los casos la totalidad del D2EHPA utilizado en la síntesis fue ocluido por lo que se utilizaron técnicas como FTIR-ATR y titulaciones ácido/base para determinar la cantidad de D2EHPA dentro del material. Los resultados de los diferentes experimentos en la síntesis del material PSSDD se muestran en la tabla 5.1.

Tabla 5.1. Cantidad de D2EHPA y EtCISI en mmol; Cantidad de agua en mL.; Tiempo en horas que se coloca el material dentro del horno a $80 \pm 2^\circ\text{C}$; CC Cd(II), Capacidad de carga de Cadmio (II) en $\mu\text{mol/g}$ de material PSSDD.

Exp	Cantidad D2EHPA	Cantidad EtCISI	Relación molar	Cantidad Agua	Tiempo (horas)	CC Cd(II) ($\mu\text{mol/g}$)	Comentario
1	27.7	37.4	1:1.35	10.0	118	---	Mezcla gel/líquido color amarillo oscuro.
2	27.7	37.4	1:1.35	10.0	90	---	Mezcla gel/líquido color amarillo claro.
3	27.7	27.7	1:1.00	5.0	217	---	Gelación: 72 horas. Sólido gelatinoso, amarillo tenue.
4	27.7	39.7	1:1.43	5.0	217	480	Gelación: 48 horas. Sólido consistente, amarillo claro.
5	55.2	27.7	2:1.00	5.0	150	---	Líquido muy viscoso. Amarillo claro.
6	55.2	18.4	3:1.00	5.0	150	---	Líquido muy viscoso. Amarillo oscuro.
7	23.2	46.5	1:2.00	5.0	217	450	Gelación: 24 horas. Sólido gelatinoso, muy consistente.
8	23.2	69.7	1:3.00	5.0	217	350	Gelación: < 24 horas. Sólido gelatinoso, muy consistente.
9	29.0	39.7	1:1.37	10.0	168	---	Gelación: 90 horas
10	55.16	79.4	1:1.44	13.0	168	--	Gelación: 72 horas. Sólido consistente, amarillo tenue.
11	23.2	46.5	1:2.00	10.0	170	450	Gelación: 24 horas. Tiempo de agitación en la etapa inicial: 1 hora.
12	0.0	46.4	--	10.0	72	0	Gelación: 6 horas. Tiempo de agitación: 2 horas. Sólido duro, transparente e incoloro. Material PSS utilizado como Blanco.

La consistencia del material sintetizado varía desde el estado líquido con alta viscosidad (relación 3:1 D2EHPA/silano) hasta un sólido-gel quebradizo (relación 1:3 D2EHPA/silano). Cuando la cantidad de extractante es más alta frente al monómero de silano las reacciones de condensación son muy lentas dejando un líquido muy viscoso confiriéndole propiedades interesantes que pueden ser estudiadas en investigaciones posteriores. A medida que la cantidad de extractante disminuye en relación al silano se obtienen sustancias más sólidas. El D2EHPA juega un papel importante en la consistencia final del material, con los resultados de la caracterización se conoce que el D2EHPA se encuentra ocluido dentro del PSSDD haciendo la función de un plastificante, por lo que un exceso de este reactivo no permite que la polimerización se lleve a cabo rápidamente. Los resultados de capacidades de carga de cadmio (II) para los materiales obtenidos indican que el material que tiene una relación de 1:1.4 (D2EHPA/silano) es el que retiene más metal, sin embargo tiene una consistencia gelatinosa que lo hace difícil de manipular. Al disminuir la cantidad de D2EHPA el material final tendrá una apariencia más sólida pero con una capacidad de carga metálica más baja, esto hace que exista un compromiso entre aspecto físico y capacidad de carga metálica. En la presente investigación se trabajó con material de PSSDD teniendo una relación de 1:2.

El material triturado PSSDD y PSS fue estudiado por microscopía óptica determinando la forma y el tamaño de partícula. Se utilizó el microscopio AutoIMAGE acoplado al FTIR (figuras 5.3 a la 5.6). Las imágenes del material PSSDD y PSS muestran tamaños de partícula muy diversos que varían entre 10 hasta los 150 μm con formas totalmente amorfas, no presenta hábito cristalino ni

muestra clivaje. Durante el proceso de preparación de la muestra se observó que para el material PSSDD es evidente la saturación del D2EHPA dentro del mismo material al dejar pequeñas gotas del extractante en la superficie del portaobjetos (figura 5.6 izquierda).

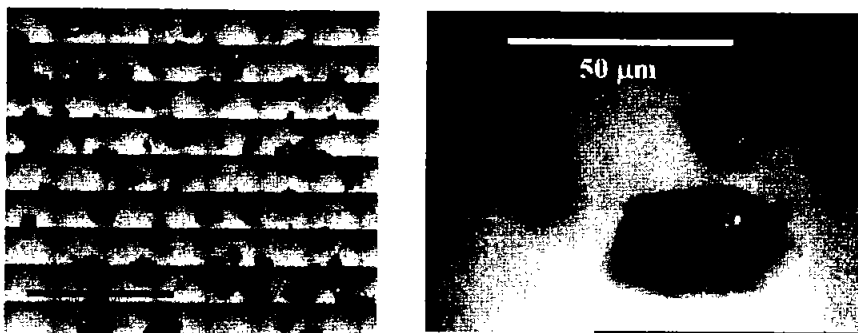


Figura 5.3. Fotomicrografías del material PSS. *Izquierda*: vista general del material. *Derecha*: Partículas amorfas del material PSS.

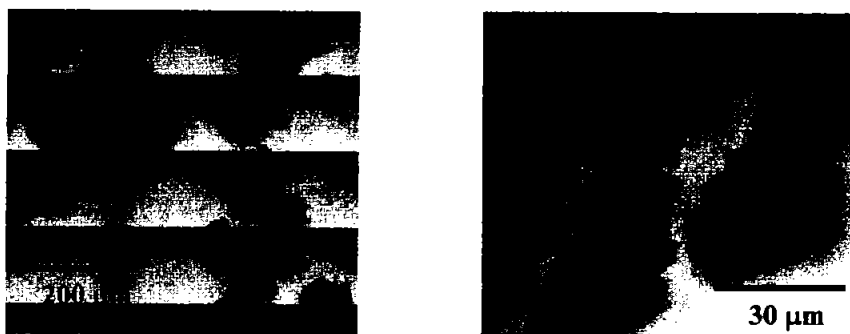


Figura 5.4. Fotomicrografías del material PSSDD posterior al lavado con n-heptano. *Izquierda*: vista general del material. *Derecha*: Ampliación del mismo material.

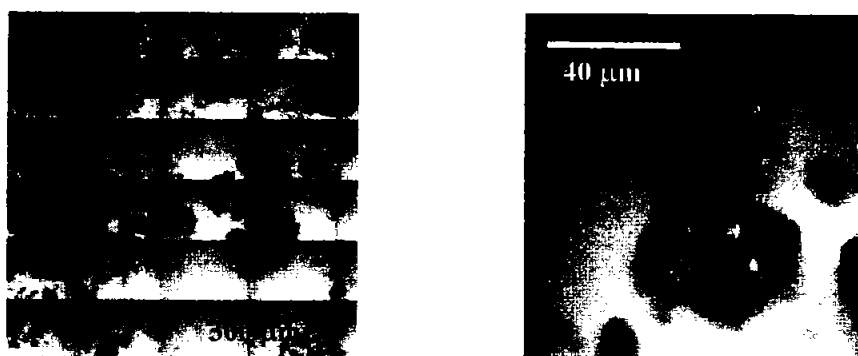


Figura 5.5. Fotomicrografía del material PSSDD. *Izquierda*: vista general. *Derecha*: Detalle de una partícula del PSSDD.

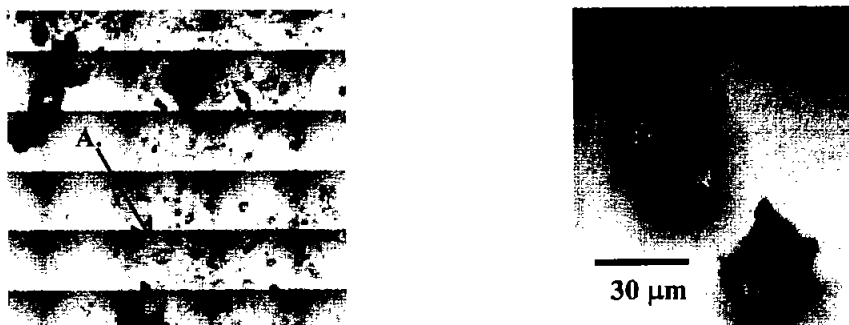


Figura 5.6. Fotomicrografía del material PSSDD. Izquierda: vista general donde se aprecian gotas de D2EHPA (A.) que fueron desprendidas del material. Derecha: detalle de partículas de PSSDD.

5.2 CARACTERIZACIÓN DEL POLISILSESQUIOXANO DOPADA CON D2EHPA (PSSDD).

5.2.1 ESPECTROSCOPÍA POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (POLVOS).

Tabla 5.2. Resumen de los valores de ángulos (2θ) y de distancia (Å) de las diferentes señales obtenidas en los difractogramas de las muestras. Muestra 1, sintetizado con una estequiometría de 1:3 D2EHPA/silano. Muestra 2, sintetizado con una estequiometría de 1:2 D2EHPA/silano.

Descripción de la muestra	Señal	Reflexión		Descripción de la muestra	Señal	Reflexión	
		(2θ) grados	distancia (Å)			(2θ) grados	distancia (Å)
Material Blanco (PSS) (Sintetizada sin D2EHPA)	Pico	8.21	10.75	Material PSSDD lavado. (Sintetizada con D2EHPA y extraído con n-heptano)	Pico	8.77	10.06
		8.56	10.31			9.13	9.66
		9.54	9.25			20.16	4.38
	Halo	20.12	4.39		21.39	4.13	
		21.23	4.16		22.22	3.97	
		22.22	3.97		23.11	3.82	
25.25	3.50						
PSSDD Material con D2EHPA Muestra 1	Pico	8.27	10.67	PSSDD Material con D2EHPA Muestra 2	Pico	8.51	10.37
		9.21	9.59			9.11	9.69
	20.47	4.31	Halo		19.71	4.48	
	22.58	3.91			21.31	4.14	
	24.60	3.59			24.38	3.62	

Los resultados de los difractogramas de rayos X de todas las muestras presentan dos conjuntos de reflexiones importantes, presentadas en la tabla 5.2. Para todos los difractogramas se puede decir que el pico principal representa la distancia interplanar, la cual corresponde a la distancia entre cadenas (ancho entre una doble cadena paralela). La forma del pico, estrecho y agudo, puede deberse a que el esqueleto de la estructura de la cadena

(PSSO) presenta suficiente rigidez estando los movimientos longitudinales axiales limitados². La segunda señal, llamada halo por lo difuso y ancho de su forma, cubre un amplio rango de ángulo de difracción y representa el espesor de las cadenas moleculares³. En todas las muestras la intensidad de esta señal no varía y esto indica que sólo el orden de la estructura se ve modificado por la incorporación de D2EHPA. Tomando la intensidad relativa de reflexión (IRF) como el cociente entre la intensidad de pico de cada muestra y la intensidad del pico del material sintetizado sin D2EHPA (PSS), la IRF de todas las muestras es menor que la unidad.

La intensidad relativa, I/I_0 puede ser expresada como:
$$\frac{I}{I_0} = \frac{\text{Intensidad de muestra}}{\text{Intensidad de Material Blanco}}$$

Tabla 5.3. Valores de Intensidad Relativa de Reflexión para las muestras analizadas.

Muestra	Intensidad Relativa de Reflexión. (I/I_0)
PSS	1.00
PSSDD lavado	0.68
PSSDD M1	0.47
PSSDD M2	0.55

El pico agudo en 9.25 Å del material blanco con una intensidad absoluta de 261 cps, indica que existe un cierto grado de orden dentro de la estructura final, es decir que una importante cantidad de polímero se encuentra alineado entre sus cadenas longitudinales proporcionándole a la estructura polimérica suficiente rigidez que se ve reflejada en la alta dureza que presenta el material. Considerando que todas las muestras presentan un IRF menor a 1 se sugiere que el orden inicial del material se ve afectado debido a la presencia de D2EHPA creando una estructura amorfa y disminuyendo su dureza hasta convertirse en un material tipo gel. Sin embargo, cuando se extrae el D2EHPA del material con un solvente apropiado se recupera cierto orden aunque no llega a alcanzar al de la estructura del PSS blanco, dando cabida a una sustancia fina y uniformemente dividida.

El orden encontrado en el PSSDD puede deberse, probablemente, a la formación de silsesquioxanos de escalera (figura 5.8), en la cual cuatro unidades monoméricas de un segmento unitario se repiten dentro de la cadena, teniendo un espaciamiento intercadena de 9.25 Å. No obstante, al introducir el D2EHPA dentro de la estructura polimérica, la distancia intercadena aumenta a 9.65 ± 0.05 Å, disminuyendo la intensidad respectiva de este pico que se presenta en el difractograma, destruyendo el orden longitudinal impuesto por las cadenas de poli(etilsilsesquioxano) de escalera, aumentando la cantidad de polisilsesquioxano aleatorio.

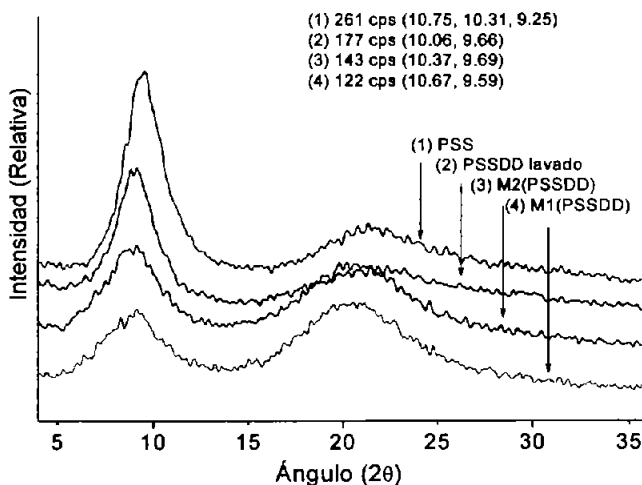


Figura 5.7. Difractogramas de las diferentes muestras del material PSS y PSSDD. La muestra M1 corresponde a PSSDD sintetizado con una relación de reactivos de 1:2 (D2EHPA/Silano) y la muestra M2 corresponde a PSSDD sintetizado con una relación de reactivos de 1:3 (D2EHPA/Silano). Los valores que aparecen en la parte superior del gráfico son los valores de máxima intensidad relativa del pico principal y los valores entre paréntesis son distancias entre planos de difracción (Å).

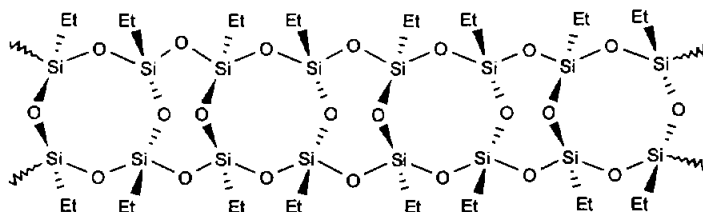


Figura 5.8. Polilsilsesquioxano de escalera. Estructura parcial probable de poli(etilsilsesquioxano) "ordenado" dentro del polímero sintetizado (PSS).

5.2.2. ESPECTROSCOPIA POR INFRARROJO (FTIR-ATR).

Los espectros de FTIR-ATR de 4 muestras del material (en diferentes condiciones) se encuentran en la figura 5.9, y las bandas identificadas se encuentran detalladas en la tabla 5.4.

Para el espectro IR del D2EHPA como líquido puro se identifican las bandas vibracionales más características, las cuales aparecen en 1226 cm^{-1} (1230 cm^{-1}) correspondiente a la banda vibracional de estiramiento del enlace P=O, $1070\text{-}940\text{ cm}^{-1}$, atribuida a la banda vibracional del enlace P-OH y que según Sainz-Díaz *et. al.*⁴ se acopla con la vibración del enlace C-O y O-H.

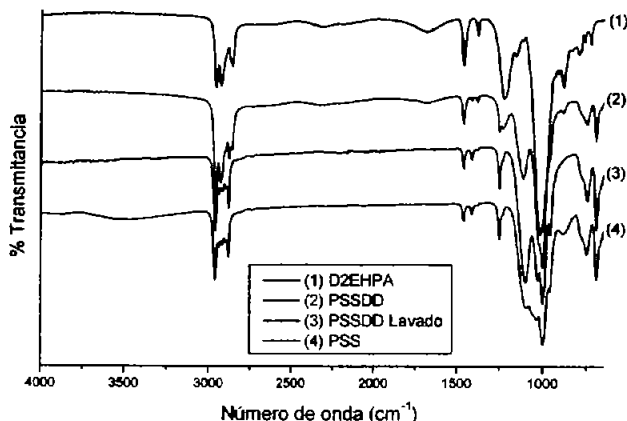


Figura 5.9. Espectros completos de FTIR-ATR de 4 muestras. (1) D2EHPA; (2) PSSDD; (3) PSSDD lavado con heptano; (4) PSS.

MUESTRAS				
	1	2	3	4
Nombre:	D2HEPA	PSSDD	PSSDD lavado	PSS
Descripción	Espectro de D2EHPA puro	Espectro del material PSSDD	Espectro del material de PSSDD que fue sometido al lavado con heptano para la eliminación de D2HEPA.	Espectro del material PSS (sintetizado sin D2HEPA).

Tabla 5.4. Bandas características identificadas en las cuatro muestras analizadas por FTIR-ATR.

Banda (cm ⁻¹)	Vibración	Presente en muestras:	Comentario:
2321	POH	1 y 2	La literatura ⁵ reporta una banda débil y ancha entre 2300 a 2250 cm ⁻¹ . Vibración combinada POH.
1687	POH	1 y 2	Banda adicional de la vibración POH. Probablemente debido a la vibración O=P-OH dimérico.
1463	CH ₃	1, 2, 3 y 4	Vibración δ, media (1470-1430)
1415	(Si-)CH ₃	2, 3 y 4	Vibración δ, débil (≈ 1410)
1381	CH ₃	1 y 2	Vibración δ simétrica de -CH(CH ₃) ₂ , media. Reportada en 1385 cm ⁻¹⁰
1252	Si-CH ₃	2, 3 y 4	Vibración δ simétrico de Si-CH ₃ , fuerte y aguda. Reportada entre 1275 y 1250 cm ⁻¹⁰ . Se reporta Si-CH ₂ CH ₃ entre 1250 y 1220 cm ⁻¹ , siendo una banda más débil que la anterior. ⁵
1226	P=O	1 y 2	Vibración simétrica de P=O en (RO) ₂ (HO)P=O. Reportada entre 1250 y 1230 cm ⁻¹⁰ .
1016	P-OH	1 y 2 (3 y 4)	Vibración de estiramiento de P-OH. Ancha e intensa, reportada entre 1100 y 940.
1110-1000	Si-O-C	2, 3 y 4	Vibración de estiramiento de Si-O-C. Ancha e intensa, reportada entre 1110 y 1000 cm ⁻¹ . También se incluye la banda Si-O-Si entre 1090 y 1030 cm ⁻¹⁰ .
800-650	Si-C	2, 3 y 4	Vibración de estiramiento de Si-C. Reportada entre 850 y 650 cm ⁻¹⁰ .

Tabla 5.5. Comparación de bandas de IR.

Estudio comparativo de las bandas características de D2EHPA (cm ⁻¹)			
Bandas reportadas por Aldrich ⁷	Bandas obtenidas experimentalmente.	Bandas reportadas por Aldrich ⁷	Bandas obtenidas experimentalmente.
885.8	885	911.0	912
1032.9	1016	1156.6	1156
1229.7	1230	1463.9	1463
2319.0	2321		

Otras bandas asociadas al D2EHPA son 1463 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del grupo CH₃- y 1381 cm⁻¹ se atribuye a la vibración -CH(CH₃)₂. En la figura 5.11 se aprecian las bandas 2321 cm⁻¹ de la vibración de P-OH y 1687cm⁻¹ que corresponde a la vibración de flexión del O-H en POH, el cual puede estar asociado a la interacción de dimerización⁵, sin embargo esto no está confirmado del todo. En la tabla 5.5. se comparan 7 bandas vibracionales con las reportadas en la biblioteca de Espectros de Infrarrojo de Aldrich⁷, en la cual se demuestra que la técnica de ATR no tiene ningún efecto sobre el desplazamiento de bandas vibracionales, aunque sí tiene efecto sobre la intensidad de las bandas a corta longitud de onda (entre 2500 - 4000 cm⁻¹). Sin embargo, el análisis de IR pertinente a este estudio se limita de 650 hasta 2350 cm⁻¹, por lo que se ignora dicho efecto.

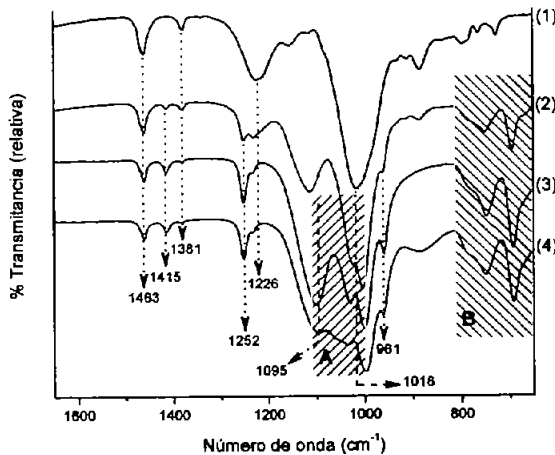


Figura. 5.10 Espectros parciales de FTIR-ATR de 4 muestras. (1) D2EHPA; (2) PSSDD; (3) PSSDD lavado con heptano; (4) PSS

En el espectro de IR del material PSS (espectro 4 de la figura 5.9) se aprecian las siguientes bandas características: 1415 cm⁻¹, banda vibracional asimétrica Si-C; 1250 cm⁻¹, banda vibracional simétrica Si-CH₂CH₃; de 1160 a 990 cm⁻¹ existe un grupo de bandas anchas e intensas que la mayoría de autores asignan como bandas vibracionales de estiramiento Si-O-Si (1100-1000 cm⁻¹), 1160-1000 cm⁻¹), 1115-1080 cm⁻¹(⁸), 1112-1045

$\text{cm}^{-1(9)}$) denotada por el área sombreada A en la figura 5.9, pertenecientes a diferentes estructuras de silsesquioxanos (POSS, LPSO y PSSO). 960 cm^{-1} , banda asignada a la vibración EtO- ; y 692 cm^{-1} , banda vibracional de $\text{Si-CH}_2\text{CH}_3$, que se encuentra dentro del área sombreada B en la figura 5.10 perteneciente a las vibraciones de Si-C . Como se mencionaba anteriormente, dentro del conjunto de bandas comprendidas entre 1160 a 1000 cm^{-1} , se encuentran incluidas bandas que pueden dar información acerca de la estructura del polímero. Brown *et al.*¹⁰ asignan las bandas comprendidas entre 1160 a 1040 cm^{-1} a silsesquioxanos de escalera, Li *et al.*¹¹ puntualizan que la agudeza e intensidad de la banda en 1045 cm^{-1} , atribuible a la vibración del estiramiento de Si-O , depende de la regularidad de la configuración de LPSO. Y recientemente Yang *et al.*¹² mencionan que las bandas de 1070 y 1130 cm^{-1} , en hidrogenosilsesquioxano (HSQ), representan las estructuras poliméricas (PSSO) y estructuras de escalera (LPSSO), respectivamente. Al observar detalladamente este grupo de bandas en el espectro (4) se puede notar que ninguna banda citada en la literatura coincide precisamente con las experimentales. Una banda poco apreciable en 1035 cm^{-1} puede establecer un vínculo con LPSO, aunque esto no es contundente.

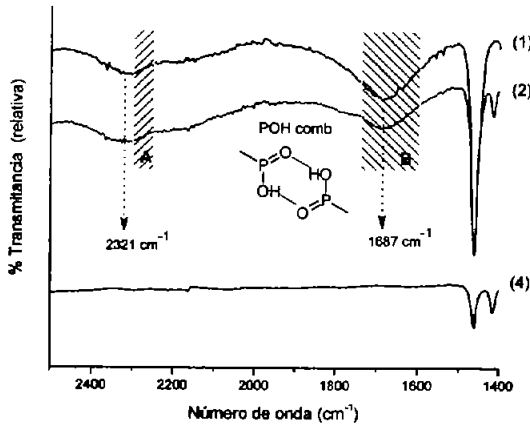


Figura. 5.11. Espectros parciales de FTIR-ATR de 3 muestras. (1) D2EHPA; (2) PSSDD y (4) PSS.

El espectro 2 de Infrarrojo de la figura 5.10 corresponde al material PSSDD, que se puede relacionar con la información de los espectros 1 y 4 ya que se encuentran presentes las bandas en 1463 y 1381 cm^{-1} que corresponden a la vibración CH_3- y $-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ respectivamente. 1415 y 1252 cm^{-1} atribuible al grupo Si-CH_2- . La banda 1231 cm^{-1} pertenece a la vibración del $-\text{P=O}$ que se encuentra ligeramente desplazada debido al ambiente que rodea al D2EHPA. La banda 1016 cm^{-1} correspondiente a la vibración P-OH se pierde dentro del grupo de bandas de Si-O-Si , y de éstas se logran distinguir 3 picos bien definidos a 1024 cm^{-1} y 1003 cm^{-1} asignadas a la vibración de los grupos Si-O-Si y Si-O-C , y a 1112 cm^{-1} que puede ser debida a la interacción del D2EHPA con el material, específicamente con el enlace Si-O-Si ya que se encuentra desplazada ligeramente a valores de número de onda más altos, apareciendo con una menor intensidad con respecto al espectro 4. En la figura 5.11, en el espectro 2, que pertenece al material PSSDD, también aparecen las bandas 2321 y 1687 cm^{-1} . Dichas bandas son equivalentes a las bandas presentes en el

espectro del D2EHPA, esto demuestra que el D2HEPA, dentro de la estructura, se encuentra en forma de dímero.

Finalmente en el espectro 3 de infrarrojo de la figura 5.10 correspondiente al material PSSDD lavado con heptano, para la extracción de D2HEPA, aparecen las mismas bandas ya analizadas excepto las bandas de 1381 y 1231 cm^{-1} que corresponderían a las bandas del D2EHPA. Algo importante de notar es el aumento de la intensidad de la banda en 1100 cm^{-1} con respecto al espectro 2. Esta observación confirma que existe una interacción directa entre el D2EHPA y el enlace Si-O-Si del material. Al parecer podría relacionarse con el orden de la estructura del material si se consideran los resultados de la espectrometría de rayos X (polvos), relacionando la intensidad de esta banda con la magnitud del orden de la estructura, lo cual se demuestra con las intensidades similares que se presentan en los espectros 3 y 4, mientras que al incorporar el D2EHPA dentro de la estructura polimérica dicha intensidad decrece. A pesar de que existe concordancia entre la intensidad de la banda y el orden de la estructura no se cuentan con los elementos suficientes para afirmar dicha hipótesis.

En resumen, se estudiaron los materiales PSS, PSSDD(M1) y PSSDD lavado con heptano a través de la espectroscopía de FTIR-ATR con el propósito de caracterizarlos. Los resultados indican que el D2EHPA se encuentra en forma de dímero e interactúa con la estructura de la matriz polimérica. Por otro lado se observó la presencia de la estructura de LPSSO dentro del material de PSS, sin embargo esta evidencia no es concluyente.

5.2.3. ESTUDIOS DE SUPERFICIE Y POROSIDAD (ISOTERMAS DE ADSORCIÓN/DESORCIÓN DE NITRÓGENO B.E.T.)

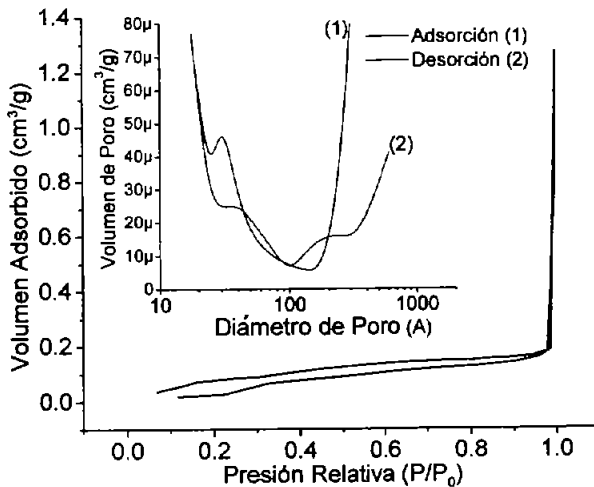


Figura 5.12. Isoterma de adsorción/Desorción de nitrógeno B.E.T. (recuadro grande)
Gráfica de Distribución de Diámetro de Poro en Å , $1\mu = 1\text{E}-6$. (recuadro pequeño).

Los resultados del análisis superficial se muestran en la figura 5.12. y tabla 5.6., e indican que el PSSDD es un material con un área superficial muy baja (0.4397 m²/g) clasificándolo como no poroso.

Tabla 5.6. Resultados del análisis superficial del material PSSDD.

PROPIEDAD MEDIDA	Valor	Unidad
ÁREA		
Área Superficial (B.E.T.)	0.4397	m ² /g
Área superficial en un simple punto (a P/P ₀ = 0.1996)	0.2728	m ² /g
BJH Adsorción acumulativa de área superficial de poro (con diámetros entre 17 y 3000 Å.)	0.3627	m ² /g
BJH Desorción acumulativa de área superficial de poro	0.3125	m ² /g
VOLUMEN		
Volumen de poro total en un simple punto de poros menor a 12096.1 Å de diámetro (a P/P ₀ = 0.9984)	0.001236	cc/g
BJH Adsorción acumulativa de volumen de poro de poros (con diámetros entre 17 y 3000 Å).	0.001254	cc/g
BJH Desorción acumulativa de volumen de poro de poros (con diámetros entre 17 y 3000 Å).	0.000284	cc/g
TAMAÑO DE PORO		
Diámetro promedio de poro (4 V/A por BET)	112.42	Å
Diámetro promedio de poro en la Desorción BJH (4 V/A por BET)	36.32	Å
Diámetro promedio de poro en la Adsorción BJH (4 V/A por BET)	138.3	Å

Y los pocos poros que se presentan tienen un diámetro promedio de 112 Å, catalogando al material sólo por el valor que se reporta, como mesoporoso. Sin embargo no tiene sentido discutir el volumen de poro ya que es despreciable. El PSSDD no presenta poros probablemente debido a que las moléculas de D2HEPA se encuentren llenando intersticios y poros de la estructura polimérica. Esto demuestra que la sorción de iones metálicos por el material se deba exclusivamente a la reacción con el D2EHPA y no atrapados por interacciones de fisisorción superficiales con la matriz del material o el polisilsesquioxano meramente dicho.

5.2.4. ESTUDIOS POR ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

Tabla 5.7. DTG y DSC de PSS

PSS	Atmósfera			
	Inerte (N ₂)		Oxidante (Aire)	
DTG	% masa perdida	Pico	% masa perdida	Pico
	5.4%	234°C	28.3%	344°C
	21.9%	560°C		
	1.4%	>700°C		
DSC				
	51.0°C	Calentamiento Pico Endotérmico	63.7°C	Calentamiento Pico Endotérmico
	89.7°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	90.0°C	Enfriamiento Pico Exotérmico

Tabla 5.8. DTG y DSC de PSSDD (M1) lavado con n-heptano

		Atmósfera			
		Inerte (N ₂)		Oxidante (Aire)	
DTG	% masa perdida	Pico	% masa perdida	Pico	
	2.5%	359°C	29.4%	302°C	
	11.32%	510°C			
	20.3%	564°C			
	3.2%	762°C			
DSC	90.7°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	118.0°C	Calentamiento Pico Endotérmico	
			86.7°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	

Tabla 5.9. DTG y DSC de PSSDD1

		Atmósfera			
		Inerte (N ₂)		Oxidante (Aire)	
DTG	% masa perdida	Pico	% masa perdida	Pico	
	52.7%	255°C	13.0%	240°C	
		272°C		249°C	
	9.8%	581°C	36.7%	263°C	
	3.7%	>800°C		274°C	
			3.2%	408°C	
			5.0%	591°C	
			3.9%	1043°C	
DSC	95.2°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	116.7°C	Calentamiento Pico Endotérmico	
			115.7°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	

Tabla 5.10. DTG y DSC de PSSDD2

		Atmósfera			
		Inerte (N ₂)		Oxidante (Aire)	
DTG	% masa perdida	Pico	% masa perdida	Pico	
	46.3%	274°C	17.4%	246°C	
	12.4%	581°C	26.4%	264°C	
	0.1%	>800°C	2.5%	390°C	
			8.2%	583°C	
			1.2%	>800°C	
DSC	90.5°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	120.2°C	Calentamiento Pico Endotérmico	
			91.7°C	Enfriamiento Pico Exotérmico	

PSS: El análisis térmico de PSS se presenta en la figura 5.13 y tabla 5.7. El termograma (TG) en atmósfera inerte (nitrógeno) muestra dos pérdidas de masa importantes, la primera establecida en 234°C con un 5.4%¹ y la segunda en 560°C con un 21.9%. El termograma en atmósfera oxidante (aire) indica una única pérdida de masa en 344°C de 28.3%. Como se aprecia, en el caso del material sintetizado resultó interesante trabajar en dos ambientes diferentes. La atmósfera oxidante facilitó la eliminación de componentes por combustión y en atmósfera inerte se produce por fragmentación térmica, esto conduce a que en ambas atmósferas se tengan perfiles diferentes de pérdida de masa, obteniendo más información en la misma técnica. En este caso, en ambas atmósferas se pierde la misma cantidad de masa, pero con un patrón diferente. El patrón observado en el termograma de atmósfera inerte conduce a establecer que existe cierta diferencia estructural dentro del material PSS ya que el pico de DTG en 234°C en el TG de tal atmósfera, puede interpretarse como una pérdida parcial del material, muy probablemente sea parte de la fracción orgánica que se encuentre unida a una estructura ordenada, donde los grupos etilos se encuentran en una posición fácilmente fragmentable térmicamente en comparación a los grupos etilos que forman parte de la porción amorfa del material. Posteriormente en 560°C se elimina por el mismo mecanismo los grupos etilo de la parte amorfa del material dejando la mayor parte como óxido de silicio (sílica). Es evidente que no toda la parte orgánica del material es eliminada ya que teóricamente debe de perderse un 35.8% y sólo se elimina el 28%. En el TG oxidante sólo aparece un pico en 344°C llevándose a cabo en un solo paso la eliminación por combustión de los grupos etilo. La calorimetría diferencial de barrido (DSC) detecta la presencia de una fracción del material diferente a la amorfa, probablemente cristalina, con un pico endotérmico bien definido en 51.0°C presente en atmósfera inerte y un pico en 51.3°C bajo atmósfera oxidante, atribuible a un reajuste molecular. Se descartan puntos de fusión de monómeros y cadenas lineales poliméricas del PSS. No se detecta ninguna transición vítrea (T_g) dentro del intervalo estudiado.

PSSDD1: El análisis térmico de PSSDD1 (material con una relación de 1:2 D2EHPA/Si) se presenta en la figura 5.14 y tabla 5.9. El TG en atmósfera inerte presenta dos pérdidas de masa. Utilizando el DTG, dichas pérdidas de masa se traducen en señales o picos, en el primer pico con máximo en 272°C se detecta un pequeño hombro en 255°C calculando un 52.7% en pérdida de masa. Por otro lado, aparece un segundo pico en 581°C con una eliminación de 9.8%; de esta temperatura hasta 1100°C se pierde 3.7% en masa sin que se observe alguna señal definida. Estos resultados se pueden interpretar como la pérdida de D2EHPA de 255 a 272°C y la degradación del material en 581°C (cabe señalar que el D2EHPA es líquido a temperatura ambiente y sufre descomposición antes de llegar a su punto de ebullición). De aquí se deduce, considerando que a esta temperatura no hay pérdida de material y que todo el extractante se elimina, la cantidad de D2EHPA dentro del material es de 1640 $\mu\text{mol/g}$. Este valor es tan sólo un valor estimado porque no se cuentan con réplicas para un análisis estadístico. En el TG, en atmósfera oxidante, se puede observar una señal entre 230 a 290°C con varios picos con una pérdida en peso de 49.7%. Se aprecian dos señales débiles en 415 y 591°C (3.2 y 5.0% en pérdida, respectivamente). No se observa el pico de degradación del material como se observa en el TG de PSS, sin embargo se presume que dicha degradación fue lenta y en etapas. En el DSC aparece la T_g en 116.7°C manteniendo la ausencia de cristalinidad.

¹ Los porcentajes de pérdida de masa fueron calculados utilizando el área bajo la curva de los picos obtenidos por DTG.

PSSDD2: El análisis térmico de PSSDD2 (material con una relación de 1:3 D2EHPA/Si) se presenta en la figura 5.15 y tabla 5.10. Los perfiles de degradación térmica en ambos ambientes (inerte y oxidante) son semejantes al del PSSDD1 con la diferencia en el porcentaje de las áreas de los picos que caracterizan la eliminación de la parte orgánica del material. Estos porcentajes aumentan ya que la cantidad de D2EHPA presente dentro del material es menor y con ello aumenta relativamente la cantidad de material de soporte. Permanece, como en PSSDD1, la ausencia de cristalinidad y el abatimiento de la T_g , ahora en 120.0°C.

PSSDD lavado con n-heptano: El análisis térmico del material PSSDD lavado con heptano aparece en la figura 5.16 y tabla 5.8. El comportamiento de degradación térmica en atmósfera inerte, que presenta este material es levemente diferente con respecto al material PSS, ya que tales degradaciones se producen marcadamente por etapas llamando la atención la eliminación de 37.3% de masa de la muestra total. Este porcentaje es superior al obtenido en el material PSS e inclusive al mismo material (PSSDD lavado) en atmósfera oxidante. La extracción del D2EHPA del material PSSDD con heptano, deja un material posiblemente poroso con muchos conglomerados aislados, permitiendo que la degradación térmica no sólo sea efectiva y completa sino que se realice a una temperatura relativamente baja (38°C menos) comparada con la del material PSS. Sin embargo, el TG en atmósfera oxidante presenta el mismo pico que en PSS con un 28.3% de pérdida. En el DSC se observa la aparición de una T_g en atmósfera oxidante en 118°C y la desaparición del pico endotérmico alrededor de 51°C visto en el PSS, atribuida a una transformación molecular, lo que refuerza la idea de contar con una fracción cristalina dentro del PSS. Esta observación junto con la ausencia de un pico en DTG a 234°C indica que este material no posee parte cristalina. La aparición de una T_g que antes no se observa (en PSS), demuestra que el D2EHPA funciona además de extractante, como un plastificante abatiendo el punto de transición vítrea.

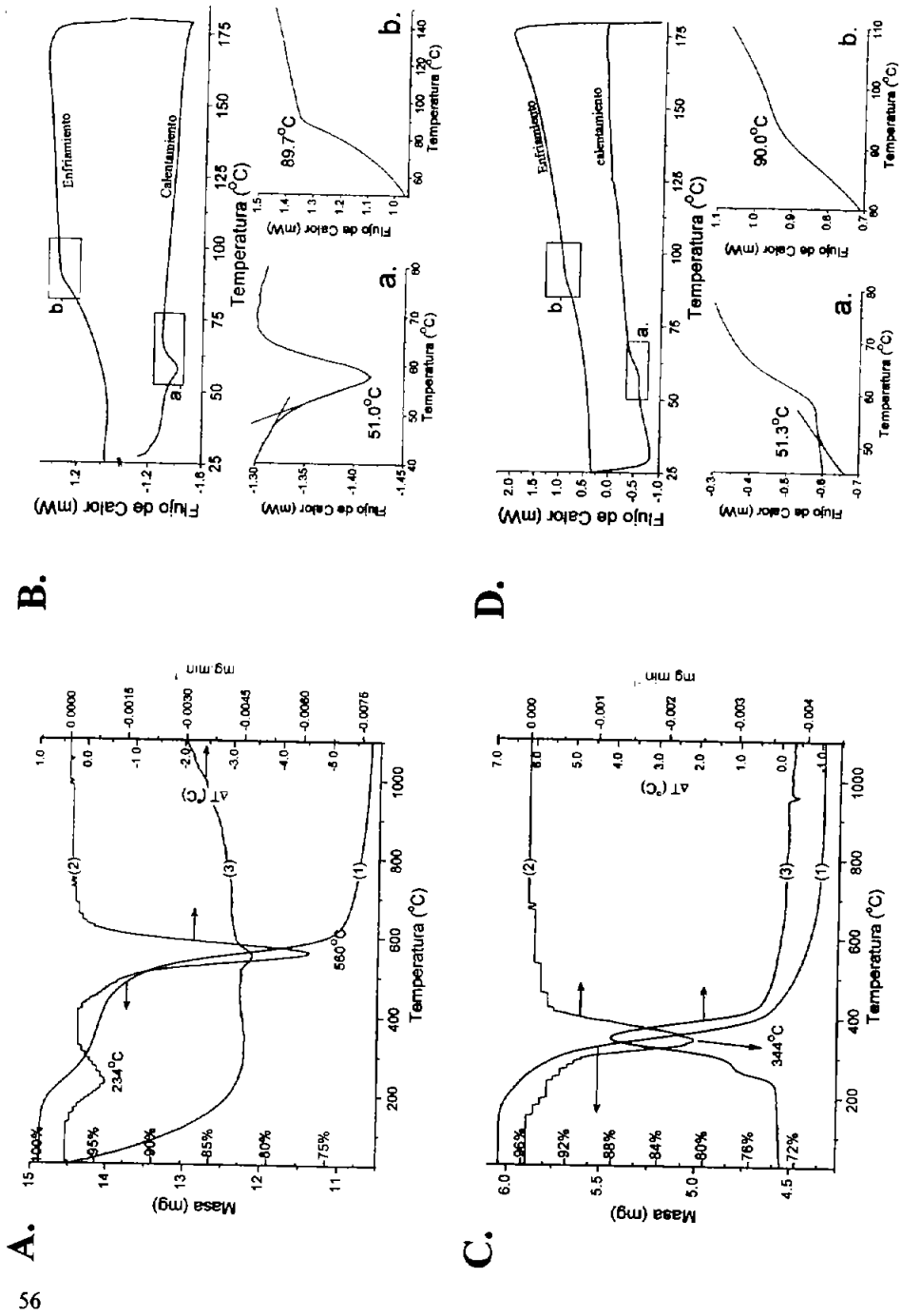


Figura 5.13. Análisis Térmico de PSS. A) Termograma en atmósfera de nitrógeno. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). B) DSC en atmósfera de nitrógeno. C) Termograma en atmósfera de aire. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). D) DSC en atmósfera de aire.

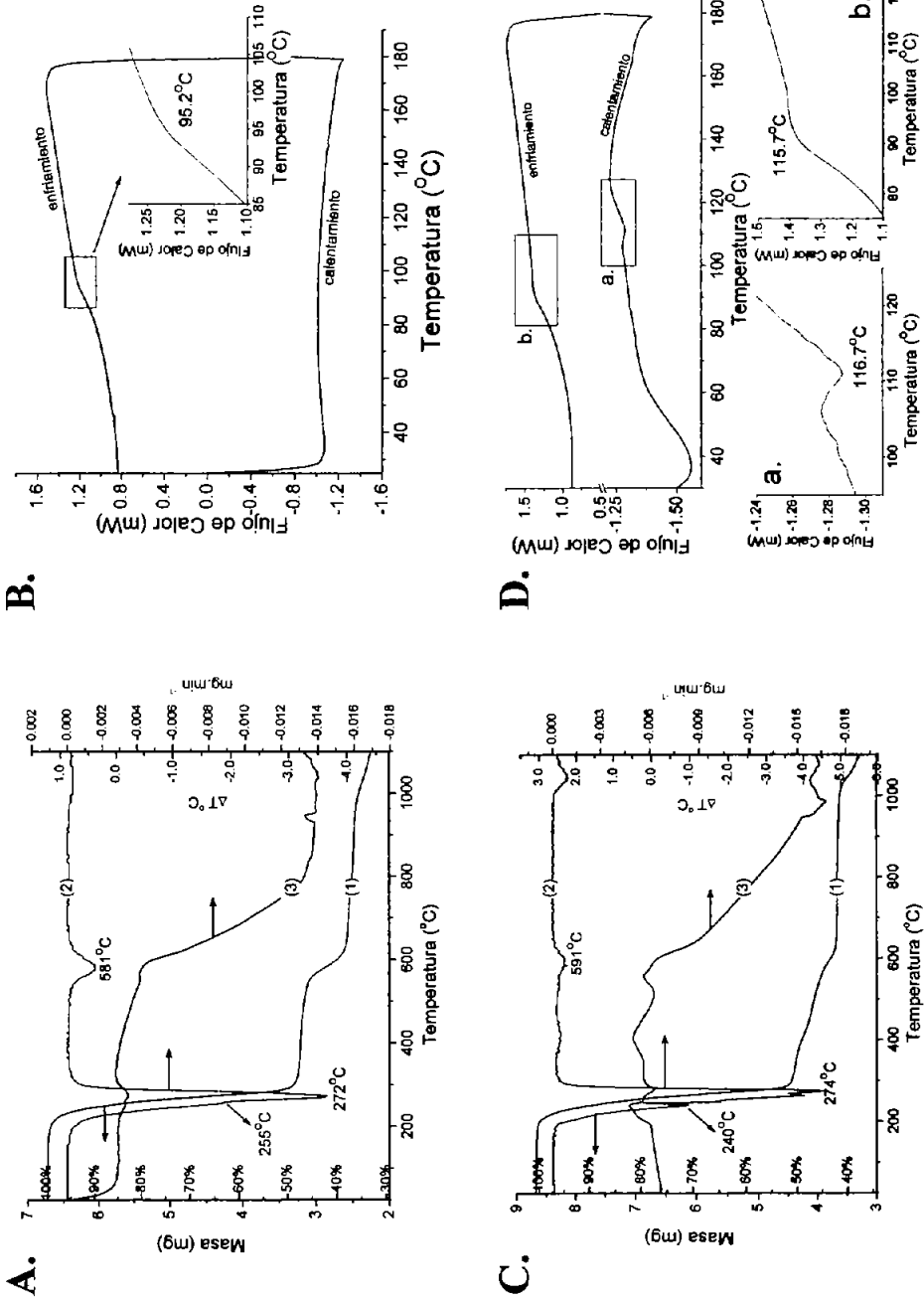


Figura 5.14. Análisis Térmico de PSSDDI. A) Termograma en atmósfera de nitrógeno. TG (—), DTG (---), DTA (---). B) DSC en atmósfera de nitrógeno. C) Termograma en atmósfera de aire. TG (—), DTG (---), DTA (---). D) DSC en atmósfera de aire.

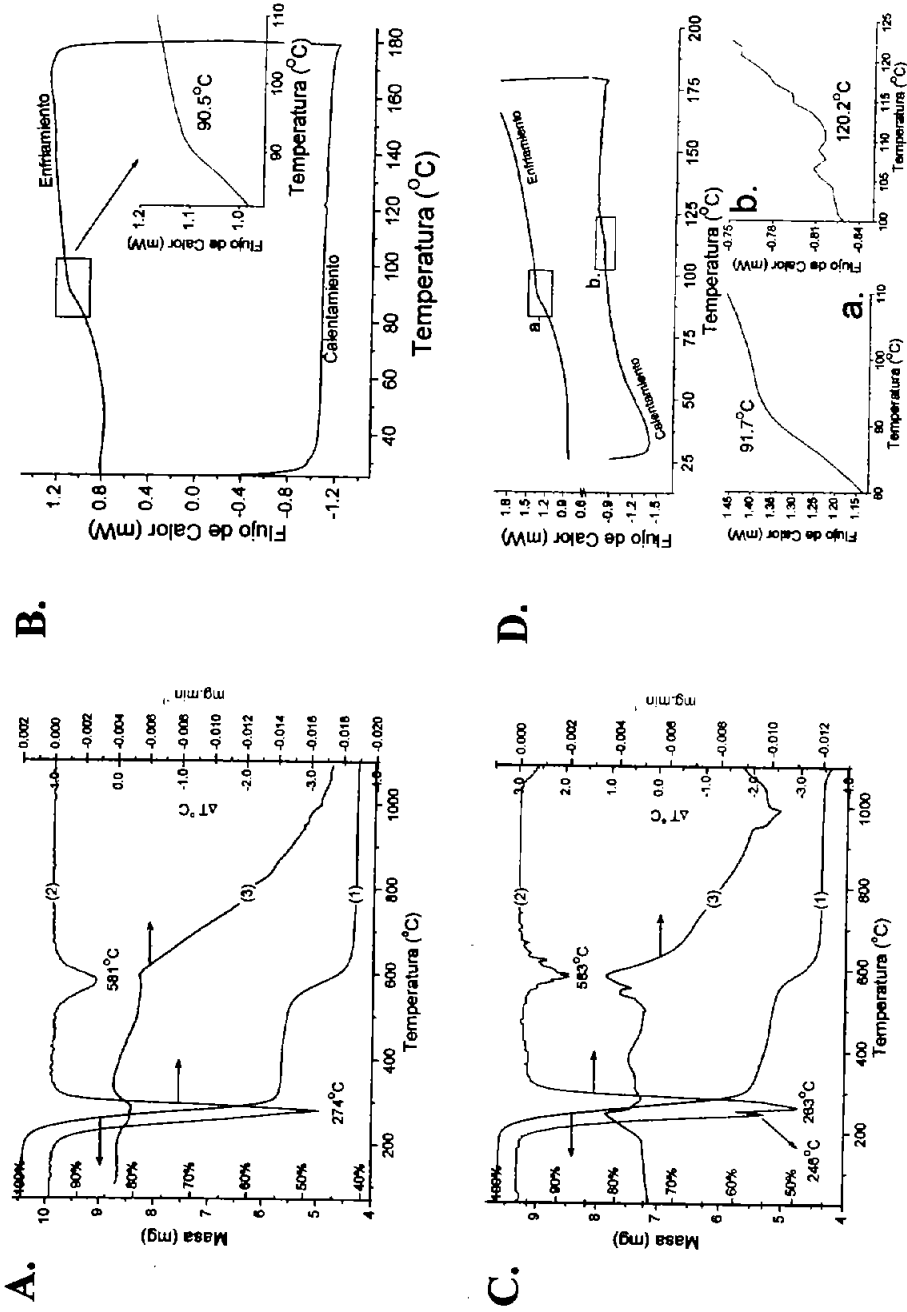


Figura 5.15 Análisis Térmico de PSSDD2. A) Termograma en atmósfera de nitrógeno. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). B) DSC en atmósfera de nitrógeno. C) Termograma en atmósfera de aire. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). D) DSC en atmósfera de aire.

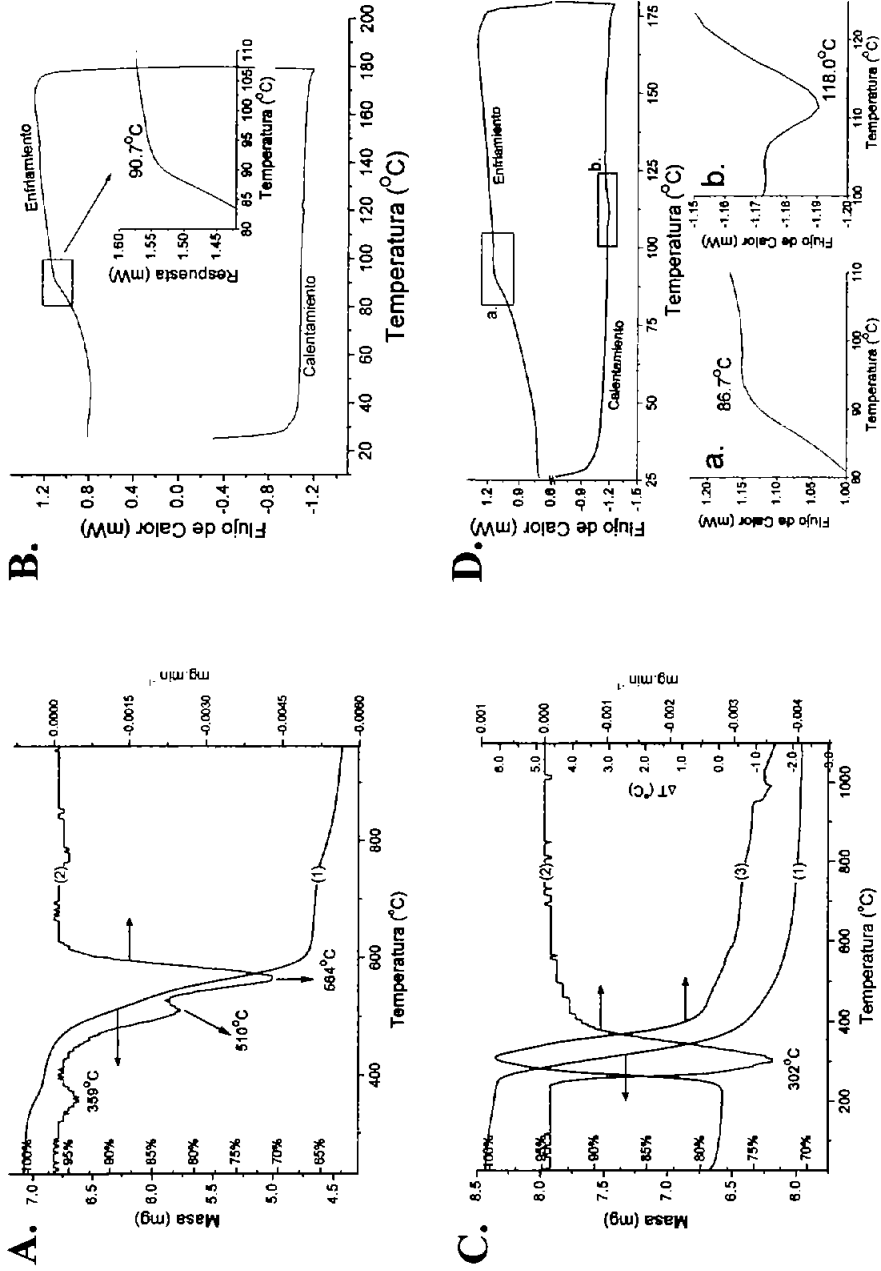


Figura 5.16. Análisis Térmico de PSSDD lavado con $n\text{-C}_4\text{H}_{10}$. A) Termograma en atmósfera de nitrógeno. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). B) DSC en atmósfera de nitrógeno. C) Termograma en atmósfera de aire. TG (-1-), DTG (-2-), DTA (-3-). D) DSC en atmósfera de aire.

5.2.5. ESTUDIOS POR RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE SÓLIDOS. RMN-S

Los resultados del análisis por RMN-s de sólidos para las muestras de PSS y PSSDD se muestran en las figuras 5.17 a la 5.21 se incluyen los espectros de ^{13}C , ^{29}Si y ^{31}P . En dichos experimentos se utilizaron las técnicas de Polarización Cruzada^{II} con Rotación de Ángulo Mágico^{III} (CP-MAS) y Desacoplamiento Dipolar de Alto Poder^{IV} con Rotación de Ángulo Mágico (HPDEC-MAS). Dichas técnicas son utilizadas para mejorar la detección de los núcleos de interés (mejor sensibilidad y resolución) teniendo picos con amplitudes de unos cuantos hertz, desacoplándolos del protón, que tanta interferencia produce.¹³ Los valores teóricos de desplazamiento químico (δ) para ^{13}C fueron calculados con el programa (software) ChemDrawUltra[®], Chemical Structure Drawing Standard. Ver. 7.0.1 (1985-2001).

RMN-s ^{29}Si : En la figura 5.17 se observan los espectros de las muestras de PSS (línea 1) y PSSDD (línea 2). Para el espectro de PSS se presentan dos señales, la primera con valores de desplazamiento químico (δ) de -55.43 y -56.94 ppm y la segunda señal (pico) en -65.32 ppm, ambas señales anchas e intensas. Estos valores están acorde a los valores registrados como unidades T^{Et} (nomenclatura utilizada para Et-SiO_{3/2}), sin embargo la señal entre -55 a -56 ppm se asignan a fragmentos de unidades T^{Et} en estructura ciclotetrasiloxanos o estructura de escalera (LPSSO)¹⁴, estas señales también han sido observadas en anillos triméricos ($\delta = -55.2$ ppm en biciclo T₂D₃)¹⁵. Los multipicos en la misma señal pueden ser explicados por la existencia de cadenas tipo escalera de diferentes tamaños y en diferentes direcciones. Otros autores afirman que esta señal pertenece a unidades T^{OH} hidroxiladas (Et-Si(OH)(OSi≡)₂)¹⁶ o causadas por unidades D^{OH} ¹⁷, no obstante los análisis de FTIR-ATR no muestran la existencia del grupo Si-OH. La señal en -65.32 ppm corresponde a unidades T^{Et} en estructura aleatoria o estructura "network". Para el espectro de PSSDD se presenta una señal en -66.00 ppm, la cual se asigna a la misma estructura aleatoria. La desaparición de la señal en -55 ppm se relaciona a la ausencia de unidades T^{Et} de estructura de escalera debido a la presencia del D2EHPA que evita las condiciones adecuadas para la formación de una estructura ordenada. En la figura 5.18 se aprecian los espectros de PSSDD en diferentes condiciones experimentales. El espectro (1) corresponde a CP-MAS con un pulso de contacto de 7 ms, el cual es utilizado para "observar" los núcleos de silicio alejados del núcleo de hidrógeno (^1H); el espectro (2) corresponde a CP-MAS con un pulso de contacto de 1 ms, el cual proporciona información de los núcleos de silicio cercanos al núcleo de hidrógeno (^1H) y el espectro (3) pertenece a HPDEC-MAS, que provee información de todos los tipos de silicio presentes dentro de la estructura. Los tres espectros son similares por lo que se deduce que todos los núcleos de silicio son equivalentes, es decir que el ambiente que rodea al núcleo de silicio en su estructura aleatoria o su estructura de tipo escalera es equivalente.

RMN-s ^{13}C : En la figura 5.19 se presentan los espectros de PSSDD (A.) y PSS (B.) para el núcleo de ^{13}C . En el primero se observan 9 señales que corresponden a los carbonos del grupo etilo unido al silicio (1 y 2) y los carbonos del D2EHPA (3 al 10), los valores obtenidos experimentalmente de δ se encuentran tabulados en la tabla 5.11 con los correspondientes valores de δ calculados teóricamente, identificando cada señal a cada carbono de la respectiva estructura presente dentro de la misma figura (a y b); en el segundo espectro se aprecian dos picos en lo que pareciera una sola señal intensa y ancha y que son

^{II} "Cross-Polarization" en inglés, se abreviará: CP.

^{III} "Magic Angle Spinning" en inglés, se abreviará: MAS.

^{IV} "High Power Dipolar Decoupling" en inglés, se abreviará: HPDEC.

asignados al grupo etilo del material. Esta señal aparece ancha debido a la rigidez que presentan estos núcleos dentro de la estructura. El pico que identifica el metilo (CH_3 -) es ligeramente más agudo que el pico del metileno ($-\text{CH}_2-$) a consecuencia de que el primero tiene relativamente mayor movilidad que el metileno resultando una señal mucho más fina y esto se observa más claramente en el espectro (A.). En la figura 5.20 se presentan los espectros de PSSDD en diferentes condiciones experimentales; el espectro (1) corresponde a CP-MAS con un pulso de contacto de 15 ms; el espectro (2) corresponde a CP-MAS con un pulso de contacto de 5 ms y el espectro (3) pertenece a CP-MAS con un pulso de contacto de 1 ms, estos tres experimentos proveen información de la cercanía o lejanía de todos los tipos de carbono presentes dentro del material. El patrón que se observa es la disminución de las señales de los carbonos del D2EHPA a medida que disminuye el pulso de contacto, esto es explicado desde el punto de vista de movilidad de la molécula de D2EHPA. Mientras más movilidad exhibe la molécula a un pulso de contacto dado, la señal de RMN es más pequeña debido a la transferencia de energía por el efecto CP, esto supone que el D2EHPA se encuentra oculto dentro del material y no enlazado a la matriz.

RMN-s ^{31}P : En la figura 5.21 se presenta el espectro de la muestra de PSSDD mostrando una señal aguda e intensa, debido al fósforo presente en el D2EHPA. El pico se encuentra en -1.24 ppm, este valor de desplazamiento químico afirma que el D2EHPA no se encuentra unido químicamente a la matriz de PSS, ya que la señal del grupo Si-O-P (unidad Q^1) se presenta en -10.0 ppm¹⁸, señal ausente en el espectro. Pareciéndose más a la señal que exhibe el ácido ortofosfórico (unidad Q^0) cuya δ aparece en 0.0 ppm. Esto es predecible ya que el enlace Si-O-P es fácilmente hidrolizable¹⁹, en el entendido de que si el enlace Si-O-P es formado en la primera etapa de la síntesis del material, éste es destruido en la siguiente etapa que corresponde a la hidrólisis. Esto confirma lo observado con las señales de RMN-s ^{13}C para el D2EHPA. Por otro lado, al ampliar la señal del D2EHPA se detecta un hombro desplazado a valores de δ ligeramente negativos en -1.39 ppm (recuadro de la figura 5.21). La existencia de estos dos picos hace suponer la existencia de dos tipos de D2EHPA dispuestos en ambientes ligeramente diferentes, probablemente uno interaccionando más con la matriz que el otro aunque no se puede confirmar esto. En los experimentos de extracción metálica (que posteriormente se discuten) no se observa ningún indicio de la existencia de dos ambientes que rodean al D2EHPA que puedan afectar la sorción. Otra posible explicación, es la existencia de conglomerados de agente extractante dentro del PSSDD, donde el D2EHPA que se encuentra en el seno del conglomerado interactúa con moléculas del mismo extractante produciendo una señal, y el D2EHPA que se encuentra en la superficie del conglomerado interactúa directamente con la matriz produciendo la otra señal.

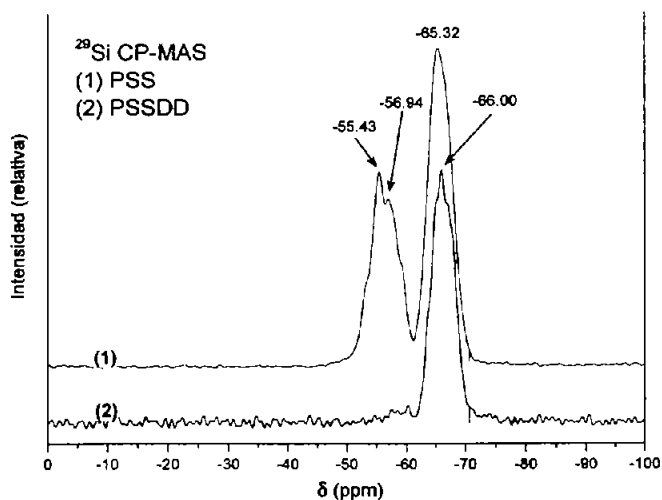


Figura 5.17. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ²⁹Si aplicando CP-MAS. (1) PSS, se observan dos picos anchos el primero con dos hombros distinguibles en -55.43 y -56.94 ppm y el segundo pico en -65.32 ppm. (2) PSSDD, se observa un único pico en -66.00 ppm. Tiempo de adquisición en ambos espectros 6 horas.

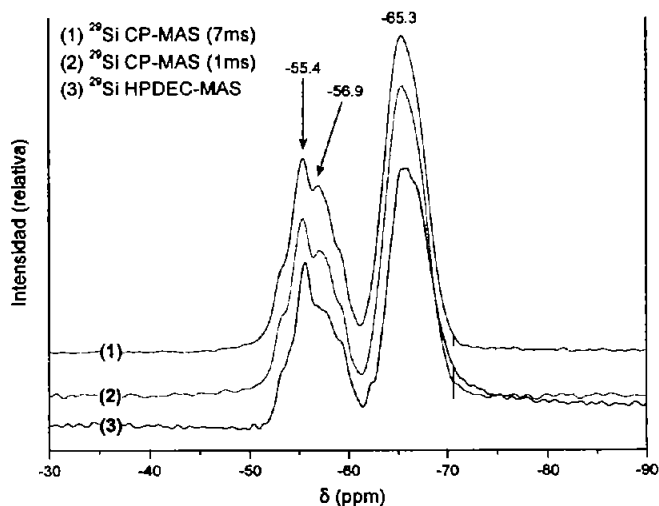
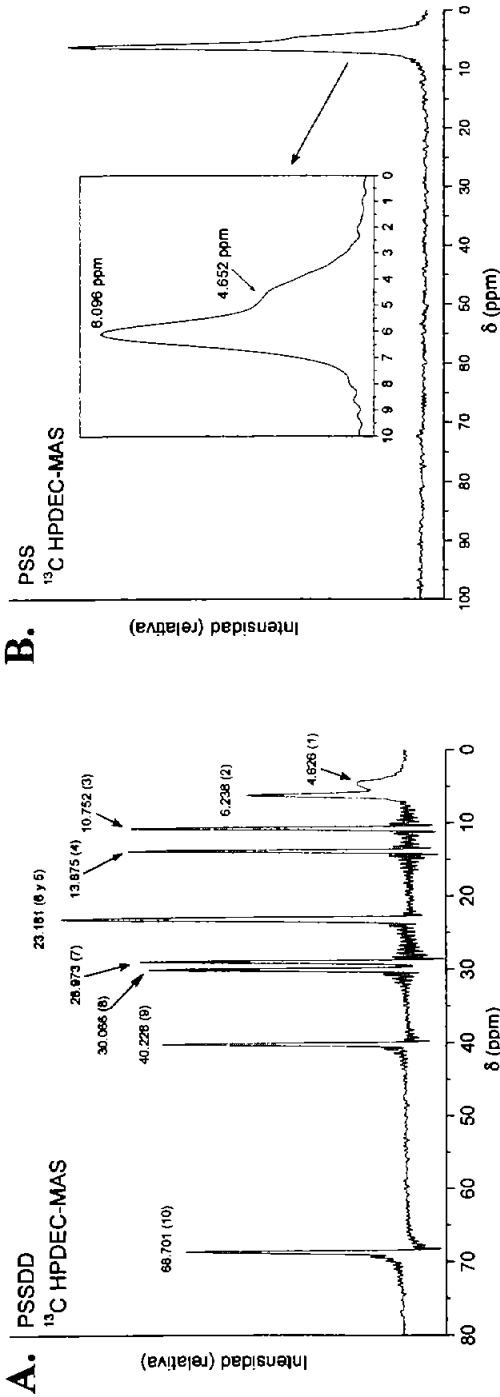


Figura 5.18 Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ²⁹Si aplicando CP-MAS y HPDEC-MAS para una muestra de PSS. (1) CP-MAS con Pulso de contacto: 7 ms (se observan silicios "lejanos" al ¹H). (2) CP-MAS con Pulso de contacto: 1 ms (se observan silicios "cercaños" al ¹H). (3) HPDEC-MAS (se observan todos los silicios).



No.	¹³ C	δ_{exp} (ppm)	$\delta_{calc.}$ (ppm)	$\Delta\delta$
1	SI	4.626	10.86	0.11
2		6.238	13.99	0.12
3		10.752	22.67	0.51
4		13.875	22.76	0.42
5	D2EHPA	23.181	28.70	-0.27
6		23.181	28.92	-1.15
7		28.973	37.17	-3.06
8		30.066	68.53	-0.17
9		40.228		
10		68.701		

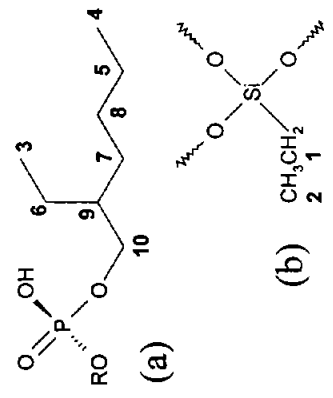


Figura 5.19 Arriba A. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ¹³C aplicando HPDEC-MAS para una muestra de PSSDD. Se señalan los desplazamientos químicos. **B.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ¹³C aplicando HPDEC-MAS para una muestra de PSS, se incluye ampliación para apreciar mejor la señal. *¡zquierda.* Estructura en 2D de D2EHPA (a) y unidad estructural de PSS llamada también "unidad T^{Et}", (b). Relacionándolos con las señales observadas en el espectro A. **Tabla 5.11. ¡zquierda.** Valores de desplazamientos químicos, δ (en ppm), experimentales y calculados con su diferencia ($\delta_{calc} - \delta_{exp}$) del espectro de RMN de ¹³C de la figura 5.19. A., correspondientes a los diferentes carbonos de las estructuras (a) y (b).

Tabla 5.11.

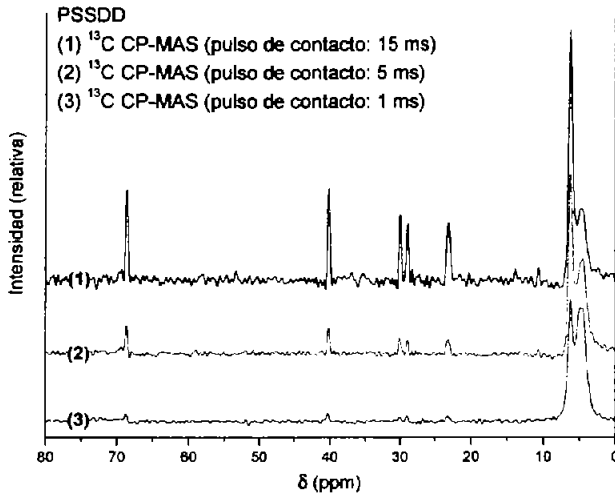


Figura 5.20. Espectros de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ^{13}C aplicando CP-MAS para una muestra de PSSDD. (1) CP-MAS con Pulso de contacto de 15 ms. (2) CP-MAS con Pulso de contacto de 5 ms. (3) CP-MAS con Pulso de contacto de 1 ms.

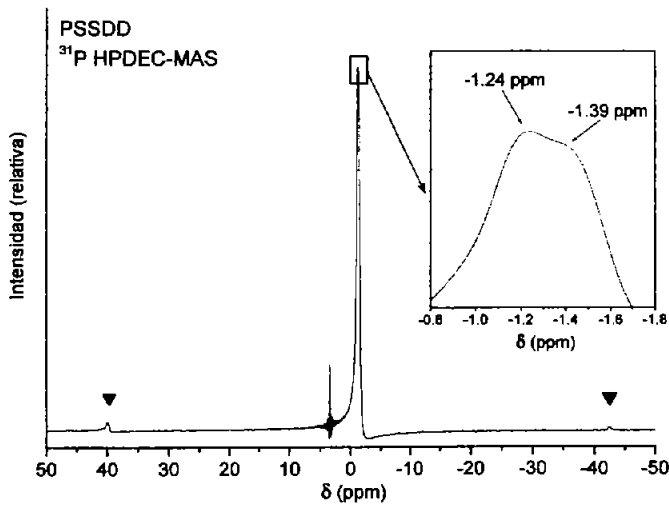
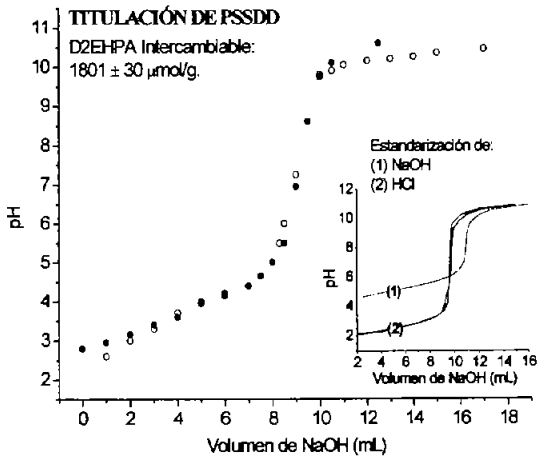


Figura 5.21. Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de sólidos de ^{31}P aplicando HPDEC-MAS para una muestra de PSSDD. Se muestra una ampliación de la señal para su mejor apreciación. Tiempo de adquisición, 40 minutos. El símbolo \blacktriangledown , indica bandas laterales de giro (spinning side band, ssb).

5.2.6. DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD DE D2EHPA DENTRO DEL MATERIAL PSSDD.

El D2EHPA es un agente extractante metálico, solubilizado generalmente en fase orgánica, que libera protones cuando reacciona con un metal, si se establece la cantidad de protones ácidos de una muestra de material por titulación ácido-base se puede conocer la cantidad de sitios activos intercambiables (cantidad de D2EHPA) por gramo de material, ya que se sabe que todo los sitios activos son debido exclusivamente al D2EHPA. Para llevar a cabo dicha titulación el material PSSDD debe de encontrarse en la forma ácida (forma protonada).



Capacidad de carga de PSSDD	
Método	$\mu\text{mol/g}$
PSS (material blanco)	0
Titulación Ácido/base	1801 ± 30
FTIR-ATR	1940 ± 48

Figura 5.22. Izquierda. Titulación ácido-base del material PSSDD (duplicado). En el recuadro pequeño: titulación de NaOH y HCl para su estandarización.

Tabla 5.12. Arriba. Valores de capacidad de monocarga obtenidos por titulación ácido-base y por FTIR-ATR. El PSS no contiene D2EHPA.

Tanto la titulación del blanco como la del material PSSDD fueron llevados a cabo en una titulación bifásica con el objetivo de simular las condiciones de intercambio de partícula en una extracción metálica (se intercambia protón por metal) por parte del material. El D2EHPA es una sustancia que en tales condiciones existe como dímero y por lo tanto puede considerarse como un ácido diprótico; sin embargo, en la titulación de una cantidad conocida de D2EHPA, bajo las mismas condiciones, únicamente se observó un solo punto de inflexión y que por estequiometría se calculó la titulación de todos los protones ácidos. Esto conlleva a que los protones del dímero en estas condiciones no sean distinguibles y pueda conocerse la cantidad total de D2EHPA intercambiable. Por otro lado, la concentración de D2EHPA calculado por la técnica de FTIR-ATR muestra un valor relativamente cercano al calculado por titulación ácido base.

5.2.7. CONCLUSIONES

El material sintetizado es un sólido-gel de poli(etilsilsesquioxano) que presenta, en el caso del PSS una mezcla de estructuras, aleatorio y de escalera (estructuras "ladderlike" y "network") mientras que para PSSDD sólo se observa la estructura aleatoria y se debe a que el D2EHPA evita las condiciones necesarias de formación de una estructura ordenada como lo es la de escalera. El material PSSDD es considerado como un material no poroso con un

área superficial casi despreciable. Un estudio microscópico revela que sus partículas son amorfas y oscilan entre 10 y 150 μm de longitud.

Por otro lado, el D2HEPA no está unido químicamente a la estructura, únicamente ocluido permitiendo comportarse como un molécula libre, dimerizada y que interacciona con la estructura por fuerzas de van der Waals y por hidrofobicidad que lo retienen al material. El D2EHPA también cumple la función de un plastificante, ya que abate la temperatura de transición vítrea del polímero.

BIBLIOGRAFIA

- ¹ C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. "Sol-Gel Science" (The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing). Editorial Academic Press, Inc. USA, 1990.
- ² Chunqing Liu, Yang Liu, Ping Xie, Rongben Zhang, Chaobin He, Neal Taichung Chung. "Synthesis and Characterization of a Novel Alcohol-Soluble Ladderlike Polysilsesquioxane Containing Side-Chain with Amino Terminal Groups". *Reactive & Functional Polymers*. 46(2000)175.
- ³ Ze Li, Xinyu Cao, Hui Xu, Ping Xie, Ming Cao, Rongben Zhang. "Synthesis and Characterization of Reactive Ladderlike Polyallylsilsesquioxane and Polyvinylsilsesquioxane". *Reactive & Functional Polymers*. 39(1999)1
- ⁴ C.I. Sainz-Díaz, E. Gálvez Ruano, A. Hernández Laguna, and J. Bellanato. "Synthesis, molecular structure and spectroscopical properties of alkenylphosphonic derivatives." *Journal of Organic Chemistry*, 60(1995)74.
- ⁵ E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter. "Structure Determination of Organic Compounds (Tables of Spectra Data)" Ed. Springer. Alemania 2000.
- ⁶ Philip J. Launer. "Infrared analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations." En: "Silicon Compounds Register and Review". Editado por B. Arkles *et al.* Petrarch Systems, USA 1987, pp. 100.
- ⁷ Charles J. Pouchert. "The Aldrich Library of Infrared Spectra". Edition III, Aldrich Chemical Company, Inc. 1981. IR 1, 914 A.
- ⁸ (a) J.F. Brown, Jr., L.H. Vogt, Jr., "Polycondensation of Cyclohexylsilanetriol" *Journal of the American Chemical Society*. 87(1965)4313. (b) J.F. Brown, Jr. "The Polycondensation of Phenylsilanetriol" *Journal of the American Chemical Society*. 87(1965)4317.
- ⁹ C. Liu, Y. Liu, J. Feng, Q. Yuan, P. Xie, D. Dai, R. Zhang. "Synthesis and Characterization of two novel functional ladder-like polysilsesquioxanes for nonlinear optical response" *Reactive & Functional Polymers* 46(2001)213.
- ¹⁰ J.F. Brown, Jr., L.H. Vogt, Jr., A. Katchman, J.W. Eustance, K.M. Kiser. "Double Chain Polymers of Phenylsilsesquioxane" *Journal of the American Chemical Society*. 82(1960)6194.
- ¹¹ G. Li, L. Shi, M. Ye. "Effect of Polymerization Conditions on the Ladder like Structure of Polyphenylsilsesquioxane" *Chinese Journal of Polymer Science*. 14(1996)42.
- ¹² C.C. Yang y W.C. Chen. « The Structures and Properties of Hydrogen Silsesquioxane (HSQ) Films Produced by Thermal Curing." *Journal of Materials Chemistry*. 12(2002)1138.
- ¹³ Cynthia J. Jameson y Joan Mason. "Multinuclear NMR" Editado por Joan Mason. Capítulo 2. Editorial Plenum Press, Estados Unidos, 1987 pp 36.
- ¹⁴ G. Engelhardt, H. Jancke, E. Lippmaa y A. Samoson. "Structure Investigations of Solid Organosilicon Polymers by High Resolution Solid State ²⁹Si NMR" *Journal of Organometallic Chemistry*. 210(1981)295.
- ¹⁵ G. Engelhardt, H. Jancke, M. Mägi, T. Pehk y E. Lippmaa. *Journal of Organometallic Chemistry*. 54(1973)115.
- ¹⁶ Gary E. Maciel, Mark J. Sullivan y Dean W. Sindorf. "Carbon-13 and Silicon-29 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Solid Poly(methylsiloxane) Polymers". *Macromolecules*. 14(1981)1607.
- ¹⁷ H.G. Horn y H.C. Marsmann. *Die Makromolekulare Chemie*, 162(1972)255.
- ¹⁸ A. Matsuda, T. Katsuki, K. Tadanaga, M. Tatsumisago y T. Minami. "Proton Conductivities of Sol-Gel Derived Phosphosilicate Gels in Medium Temperature Range with Low Humidity" *Solid State Ionics*, 154-155(2002)687.
- ¹⁹ C. Fernández-Lorenzo, L. Esquivias, P. Barboux, J. Maquet, F. Taulelle. "Sol-Gel Synthesis of SiO₂-P₂O₅ Glasses". *Journal of Non-Crystalline Solids*, 176(1994)189.

5.3 EXTRACCIÓN DE IONES METÁLICOS

5.3.1 EXTRACCIÓN DEL IÓN CADMIO (II) CON EL POLÍMERO HÍBRIDO COMPLEJANTE (PHC) DE MEDIOS NITRATOS.

5.3.1.1 Predicción de las especies presentes en solución de Cadmio (II) en medios nitrato 0.10 M:

Las especies presentes de cadmio (II) se evaluaron por medio del programa MEDUSA[®], para predecir los probables equilibrios involucrados en el sistema de sorción del ión metálico por el polímero híbrido complejante. En la figura 5.23 se observa que en el intervalo de pH evaluado, el 80% de cadmio (II) se encuentra libre (Cd^{2+}), por lo que es esta especie la que participa principalmente en el equilibrio de extracción.

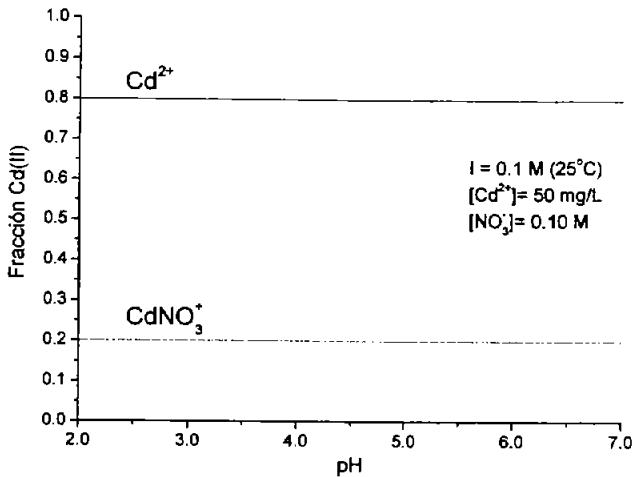


Figura 5.23 Fracción de las diferentes especies presentes de cadmio (II) en las condiciones dadas, utilizando el programa MEDUSA[®]. (Fuerza iónica, 0.1 M)

5.3.1.2. pH óptimo de extracción:

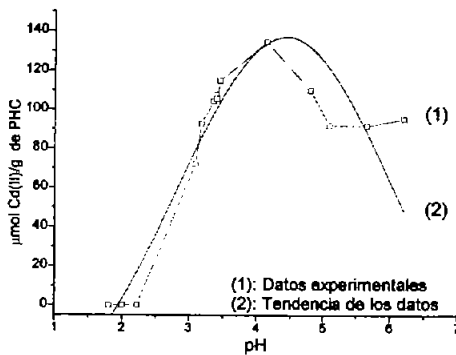


Figura 5.24. Efecto del pH sobre la extracción del ión cadmio (II).

La gráfica obtenida (figura 5.24.) muestra que existe un pH de máxima extracción de cadmio (II) por el Polímero Híbrido Complejante, siendo éste en 4.1. La caída del valor de extracción puede explicarse en función de los equilibrios químicos involucrados en el sistema. Utilizando el programa MEDUSA[®] (las especies consideradas y las constantes utilizadas se enlistan en el Anexo 2.) se observa que la disponibilidad de Cd^{2+} libre se mantiene constante en el intervalo de pH entre 2 y 7. Esto hace pensar que el agente extractante dentro del Polímero Híbrido es el responsable de este comportamiento. Sabiendo que el D2EHPA tiene un pK_a entre 1.27 y 2.0^{1, 2 y 3} (dependiendo de las condiciones experimentales de la determinación) y asumiendo que dentro del Polímero híbrido se mantiene un valor de pK_a aproximado a los reportados, sumado a que no está unido químicamente a la matriz del Polímero híbrido, puede ocurrir que a medida que el D2EHPA se ioniza por el aumento del pH hasta 4.1 exista la facilidad de interacción con el metal. Sin embargo, al aumentar el pH más allá de 4.1, existe la posibilidad de que el D2EHPA comienza a experimentar un cambio de fase formando micelas inversas (como lo reporta Gaonkar *et al.*⁴) que abandonan el seno de la matriz del Polímero Híbrido hacia la fase acuosa, disminuyendo así la capacidad de extracción metálica del material. La salida del agente quelante del material se sustenta experimentalmente por la detección de D2EHPA en la solución de alimentación al reajustar el pH a un valor menor de 4 después de realizar un ensayo de extracción metálica a pH de 5.1.

5.3.1.3 Efecto de la concentración de ión nitrato:

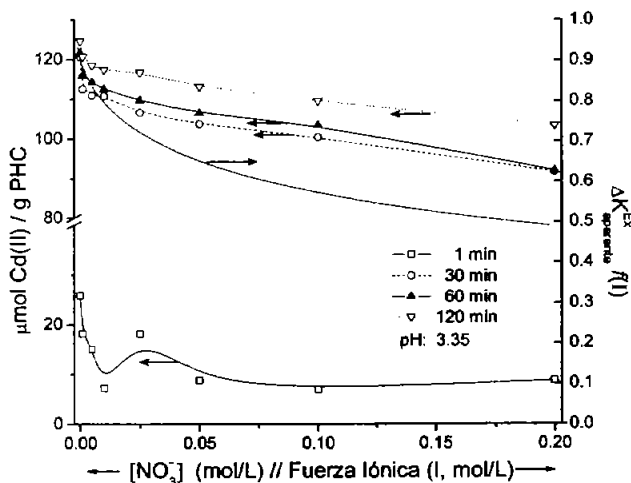
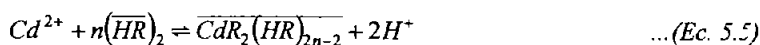


Figura 5.25 Efecto de la concentración del ión nitrato sobre la extracción del ión cadmio (II).

El efecto de la concentración del ión nitrato sobre la extracción del ión cadmio (II) está ilustrado en la figura 5.25 y denota una disminución de la capacidad de extracción metálica cuando aumenta la concentración del ión nitrato, dentro del intervalo de 30 a 120

minutos de agitación. La razón de dicho comportamiento se le atribuye al aumento de la fuerza iónica. Al incrementarse la fuerza iónica (I) los coeficientes de actividad varían. Si se considera la siguiente reacción como el proceso principal de sorción metálica:



La constante de extracción termodinámica se escribe como:

$$K_{Ex}^T = \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_{CdR_2(HR)_{2n-2}}}{a_{Cd^{2+}} \cdot a_{(HR)_2}^n} \quad \dots (Ec. 5.6)$$

Considerando que los coeficientes de actividad de las especies en fase acuosa son las que imponen el comportamiento de la constante de extracción al modificarse la fuerza iónica, y asumiendo que los coeficientes de actividad de las especies en fase sólida (PHC) son constantes dentro del intervalo de fuerza iónica estudiado e independientes de las condiciones de la fase acuosa a concentraciones diluidas del ión metálico, se tiene que:

$$K_{Ex}^T = \frac{\gamma_{H^+}^2 [H^+]^2 \gamma_{CdR_2(HR)_{2n-2}} \cdot [\overline{CdR_2(HR)_{2n-2}}]}{\gamma_{Cd^{2+}} [Cd^{2+}] \cdot \gamma_{(HR)_2}^n [(\overline{HR})_2]^n} \quad \dots (Ec. 5.7)$$

Reordenando los términos se obtiene una expresión donde se puede evaluar la variación de la constante de extracción aparente ($K_{Ex}^{Aparente}$), en función de los coeficientes de actividad de la fase acuosa. Al considerar constantes los coeficientes de actividad en la fase del polímero, pueden ser incorporados a la constante de extracción aparente.

$$K_{Ex}^T \cdot \left(\frac{\gamma_{Cd^{2+}}}{\gamma_{H^+}^2} \right) = K_{Ex}^{Aparente} \quad \dots (Ec. 5.8)$$

Si se evalúan los coeficientes de actividad de la ecuación 5.8 con la ecuación de Debye-Hückel y se grafica tal relación, la constante de extracción aparente ($K_{Ex}^{Aparente}$) variará en función de la fuerza iónica, tal como se muestra en la figura 5.25 (línea continua). La tendencia del valor de la constante de extracción de este modelo propuesto desfavorece la extracción metálica al aumentar la fuerza iónica en el intervalo de concentración estudiado, quedando demostrado que la fuerza iónica es la responsable de la caída de la capacidad de extracción del PHC.

5.3.1.4 Equilibrio de sorción para Cd(II):

Para estudiar el equilibrio de extracción de cadmio (II) por el Polímero híbrido complejante, la técnica más utilizada consiste en la obtención de las isotermas de sorción. Esta representa la cantidad de metal extraído al equilibrio (q_e) por el Polímero híbrido complejante frente a la concentración al equilibrio del ión metálico en la solución (C_e), y corresponde al equilibrio de distribución del ión metálico entre la fase acuosa y la fase sólida cuando las concentraciones se incrementan. La isoterma de extracción para cadmio (II) de medios nitratos por el Polímero Híbrido Complejante se muestra en la figura 5.26 y de acuerdo a la

clasificación de Brunauer⁵ corresponde a una isoterma tipo Langmuir. De la gráfica de isoterma, la máxima capacidad de extracción de cadmio (II) por el Polímero híbrido complejante es de 52.4 ± 2.4 mg Cd(II)/ g (466 ± 21 μ mol/g). Durante los experimentos de equilibrio de sorción se observó que el pH inicial de la solución disminuyó considerablemente en el transcurso de la evolución del experimento, por lo cual repetidamente se corrigió el pH con adición de hidróxido de sodio (0.5 M) hasta retornar aproximadamente al pH de inicio óptimo de extracción, esto se hizo tres veces. Este fenómeno es debido a que el D2EHPA libera protones al complejarse con el ión cadmio, los protones son transferidos a la fase acuosa mientras que el ión cadmio es transportado a la fase sólida.

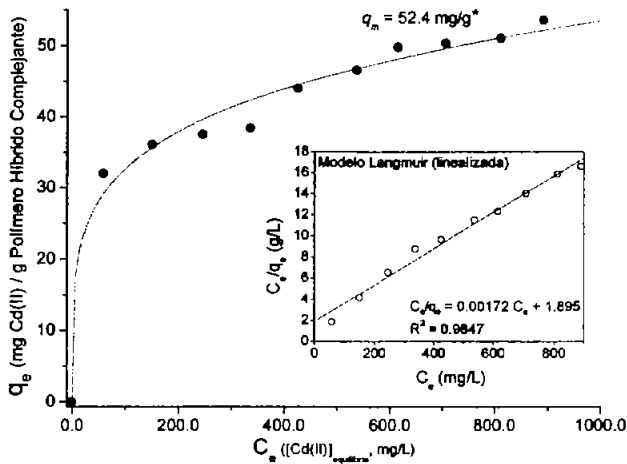


Figura 5.26. Isoterma de sorción de cadmio (II) por el Polímero híbrido complejante. Puntos, datos experimentales. Línea continua, modelo de Langmuir. Gráfica interior: modelo de Langmuir linealizado aplicado a los datos experimentales.

Sabiendo la cantidad de D2EHPA ocluido dentro del material se puede hacer la relación aproximada de extractante-metal, 4:1 (D2EHPA/Cd(II)) implicando la formación de un aducto con la siguiente fórmula: $CdR_2(HR)_2$; especie ampliamente reportada en la literatura⁶. Si se observa con más detalle la curva es evidente que en el trayecto de alcanzar el valor de capacidad máxima de extracción se observan dos etapas. Este comportamiento es debido a la formación de complejos de cadmio-extractante con diferentes relaciones estequiométricas, es decir, que cuando la cantidad de metal es menor a la cantidad del agente complejante se forma otra especie: inicialmente $CdR_2(HR)_3$ y a medida que aumenta la cantidad de cadmio (II) existe una mezcla de $CdR_2(HR)_3$ y $CdR_2(HR)_2$. Es sólo cuando la relación molar de cadmio (II) sobrepasa el valor del HR que se forma una única especie, $CdR_2(HR)_2$. Este fenómeno ha sido también observado por Casas et al⁶.

Tabla 5.13. Comparación de la capacidad de sorción de Cd(II) de el Polímero Híbrido Complejante (PHC) con otros adsorbentes o materiales. (*) Valor obtenido por extrapolación de los valores graficados utilizando el modelo de Langmuir por el programa Origin® v. 7.0 SR0. (**) Valor obtenido matemáticamente utilizando la ecuación del modelo de Langmuir.

Absorbente/Material	q_e (mg/g)	q_e (μmol/g)	Ref.
Gel Termosensible (BTP)	37.7	355	7
Sílica modificada impregnada con D2EHPA.	25.3	225	8
Sol-Gel sílica dopada con PAN	4.95	44	9
Sílica gel modificado con Benzinimidazole	33.7	300	10
Hidróxido Fe(III)/Cr(III)	40.5	360	11
Polímero Híbrido Complejante (PHC)	52.4	466	*
	58.0	516	**

Por otro lado, estas especies son compuestos neutros capaces de ser retenidos por la matriz del Polímero híbrido. La capacidad máxima de extracción del Polímero Híbrido Complejante sintetizado es mayor a los valores reportados para materiales similares, la tabla 5.13 resume dichos valores.

Numerosos modelos han sido propuestos para la adsorción de gases sobre superficies sólidas. En contraste, hay pocos modelos que describen la adsorción de iones de soluciones acuosas y aún menos los que definen el proceso de sorción del Polímero Híbrido Complejante sintetizado. Los datos de sorción pueden ser interpretados usando algunas relaciones, las cuales determinan la distribución del ión metálico entre el material y la fase acuosa. La utilización de un modelo se apoya únicamente por el ajuste entre la tendencia experimentalmente observada y la forma de las leyes matemáticas asociadas con estos modelos. Tales aproximaciones son de limitada utilidad debido a que las ecuaciones de las isothermas ajustadas no pueden ser utilizadas para predecir el efecto de variables tales como el pH, fuerza iónica y el tipo de electrolito involucrado en la solución. Los modelos de sorción de Langmuir y Freundlich se utilizan comúnmente para ajustar los datos experimentales cuando el proceso de sorción del soluto ocurre por la construcción de una monocapa sobre la superficie del material, en este caso se puede traducir como la complejación de cadmio por el D2EHPA superficial, a sabiendas que no se forma una segunda capa de cadmio por procesos de adsorción sobre la primera. El modelo de Langmuir tiene la siguiente forma:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad \dots(\text{Ec. 5.9})$$

y el modelo de Freundlich tiene la forma:

$$q_e = K C_e^n \quad \dots(\text{Ec. 5.10})$$

Donde q_e es la cantidad de ión metálico sorbido al equilibrio por gramo de sorbente o extractante (mg/g); C_e , la concentración al equilibrio del ión metálico en la solución (mg/L); q_{max} y b son las constantes del modelo de Langmuir; K y n las constantes del modelo de Freundlich. Si la ecuación de Langmuir es válida para describir los resultados del experimento debe cumplir con la forma linealizada de la ecuación básica, en sistemas de coordenadas $C_e/q_e = f(C_e)$ (gráfica interior de la figura 5.26), relación que permite obtener las constantes q_{max} y b del intercepto y la pendiente. Si la ecuación de Freundlich es también comprobada, se debe de obtener una línea recta en el sistema de coordenadas $\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$, la pendiente y el intercepto al origen dan n y K , respectivamente.

Los resultados del modelaje de la isoterma de sorción de cadmio por el Polímero Híbrido Complejante se reportan en la tabla 5.14, resumiendo los parámetros determinados por ajuste de mínimos cuadrados de los datos de sorción experimental.

Tabla 5.14. Resumen de los parámetros de la isoterma para la sorción de cadmio por el Polímero Híbrido Complejante.

Parámetros de los modelos de:	Langmuir	Freundlich
Forma linealizada	$C_e/q_e = f(C_e)$	$\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$
q_{max} (mg/g)	58.3 ± 3.1	---
b (L/mg)	0.0091	---
n	---	5.02
K	---	13.3
R^2	0.9848	0.9231

Estos datos proveen información para predecir la eficiencia de extracción del ión cadmio por el Polímero Híbrido Complejante, así como una estimación de la cantidad necesaria de material para la extracción del ión cadmio (II) de una solución acuosa. De acuerdo con los resultados de la tabla 5.14 el modelo que mejor se ajusta es el de Langmuir, sin embargo el valor de q_{max} (capacidad máxima de extracción de cadmio (II), 58.3 ± 3.1 mg/g) obtenido varía con el calculado directamente sobre la gráfica, 52.4 mg/g. Esta variación se le atribuye a que no exista un ajuste riguroso entre los datos experimentales y el modelo propuesto. El empleo del modelo de Langmuir al sistema bajo estudio no es capaz de explicar el comportamiento de sorción y la aplicabilidad de estos modelos debe ser considerado como una representación matemática de los equilibrios de sorción sobre un rango de concentración del ión cadmio.

5.3.1.5 Estabilidad del material (técnica Batch):

El Polímero Híbrido Complejante fue sometido a un proceso de sorción/desorción cíclica en técnica batch utilizando agitación extrema para determinar la estabilidad del mismo material. Los resultados están graficados en la figura 5.27.

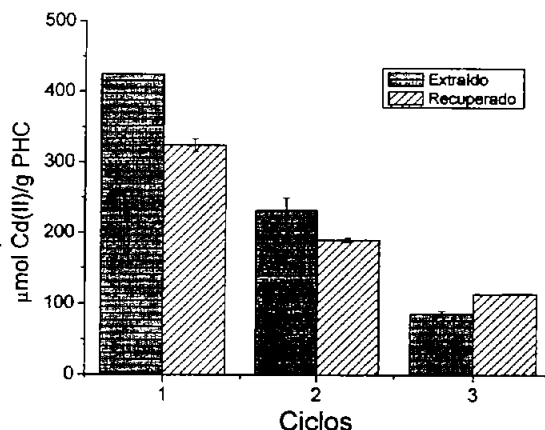


Figura 5.27. Prueba de estabilidad de el Polímero Híbrido Complejante.

Dichos resultados muestran que el PHC sufre la pérdida del agente extractante debido al esfuerzo físico intenso impuesto en la etapa de agitación. Después del primer ciclo de extracción metálica, el Polímero híbrido complejante pierde alrededor del 50% del agente extractante y no se puede inferir acerca del porcentaje de reextracción, ya que no se conoce la cantidad del complejo presente dentro del Polímero Híbrido en el momento de la misma recuperación. De estos datos se infiere que el Polímero Híbrido Complejante es sensible a la agitación mecánica intensa, por lo que es necesario controlar dicha etapa para mantener las condiciones óptimas del material y así obtener resultados reproducibles.

5.3.1.6 Estudio de la interacción extractante-metal (D2EHPA-Cd(II)):

Con el fin de conocer con más detalle la interacción del ión cadmio (II) con el agente extractante dentro del Polímero Híbrido Complejante, se estudió por espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) una muestra del PHC saturada con el metal. Cuando el agente extractante interactúa con cualquier metal, el enlace fosforilo se ve altamente afectado, tal como ha sido demostrado por Sainz-Díaz *et al*¹². En la figura 5.28 se presenta el espectro parcial de infrarrojo de una muestra del Polímero híbrido complejante sin metal (a) y la misma muestra después de estar en contacto por 3 horas en agitación leve, con una solución de cadmio (II) en medios nitratos (b). Se observan dos bandas de $\nu(\text{P}=\text{O})$, a 1232 y 1207 cm^{-1} , correspondientes a las moléculas de D2EHPA libres y al complejo D2EHPA/Cd, respectivamente.

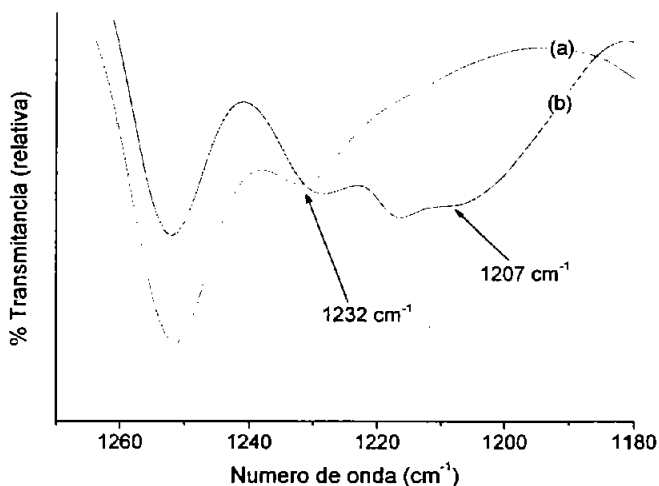
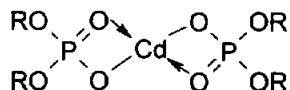


Figura 5.28. Espectro parcial de infrarrojo (FT-IR) de (a) muestra de polímero complejante sin interacción metálica; (b) muestra de polímero complejante a saturación con el ión cadmio(II).

Algunos complejos reportados¹² tienen el inconveniente de que la banda de adsorción del complejo D2EHPA-metal coincide o se traslapa con la banda de absorción del D2EHPA, imposibilitando el análisis. Afortunadamente en el complejo estudiado no sucede esto, la banda en 1207 cm⁻¹ corresponde al complejo D2EHPA/Cd dispuesto de la siguiente forma:



En esta representación no se consideran las dos moléculas de D2EHPA acopladas al complejo como aducto. Finalmente, se corrobora la existencia de la interacción de dos moléculas de D2EHPA directamente ligadas al ión cadmio dentro del complejo CdR₂(HR)₂.

5.3.1.7 Selectividad del Polímero Híbrido Complejante (PHC):

Se experimentó la sorción de cadmio (II) en presencia de otros iones metálicos para evaluar la selectividad de extracción del Polímero Híbrido Complejante. Los cationes utilizados fueron: Cu(II), Fe(III) y Zn(II), estos iones fueron seleccionados considerando que tienen una alta afinidad con el D2EHPA en separaciones líquido-líquido y son iones que se asocian al cadmio(II) en soluciones de muestras reales. La concentración de todos los iones metálicos fue de 20 mg/L con excepción del experimento 7, donde la concentración de cadmio(II) es 5 veces mayor a la del cobre(II). En todos los casos la concentración del ión nitrato fue de 0.10 M y el pH se ajustó a la máxima extracción del cadmio(II), 4.1. Los resultados se presentan como porcentajes de recuperación en la tabla 5.15.

Tabla 5.15. Resumen de los resultados de diversos experimentos de sorción de cadmio con la presencia de diversos iones metálicos en medio nitratos. 1-6, soluciones binarias con concentraciones de 20 mg/L para cada ión metálico; 7, solución binaria conteniendo 5 veces más alta la concentración de cadmio (II) frente al cobre (II); y 8, solución cuaternaria con concentración de 20 mg/L

Porcentaje del ión metálico retenido por el Polímero híbrido PSSDD									
Tiempo (min)	Número de experimento								
	1	2	3	4	5	6	7	8	
30	Cd	Cd	Cd	Zn	Zn	Cu	Cu	Cu	Cd
	14.6%	18.2%	45.3%	47.8%	64.8%	2.3%	3.6%	5.4%	7.5%
	Zn	Cu	Fe	Cu	Fe	Fe	Cd	Zn	Fe
150	74.4%	4.9%	97.9%	3.4%	98.9%	98.5%	12.5%	39.6%	96.9%
	Cd	Cd	Cd	Zn	Zn	Cu	Cu	Cu	Cd
	13.3%	17.6%	38.2%	49.2%	79.6%	0.2%	0.3%	2.9%	5.4%
	Zn	Cu	Fe	Cu	Fe	Fe	Cd	Zn	Fe
	79.1%	4.1%	99.5%	0.5%	99.5%	97.9%	11.0%	46.6%	98.9%

Según los resultados obtenidos se observa un marcado orden de sorción de iones metálicos de la siguiente manera: Fe(III) > Zn(II) > Cd(II) >> Cu(II). Dicho orden obedece al comportamiento presentado en extracción líquido-líquido con los mismos iones metálicos. Es interesante hacer notar la disminución de la cantidad de cobre (II) retenido por el Polímero Híbrido en el transcurso del tiempo de extracción y que según Bernal¹³ se debe a procesos cinéticos, donde el cobre tiene una sorción muy rápida y en el transcurso del tiempo otros metales lo sustituyen regresando al seno de la disolución. Las constantes de extracción para los iones metálicos concomitantes no fueron calculadas porque salen del objetivo de este estudio, quedando aún así demostrado que el Polímero híbrido complejante (PHC) no es selectivo para cadmio (II), sin embargo puede verse como una gran ventaja desde el punto de vista que puede ser utilizado en la extracción de otros iones metálicos en diversos ambientes.

5.3.1.8 Técnica en columna:

Se experimentó la sorción de cadmio (II) en medios nitratos con el Polímero híbrido complejante utilizando la técnica en columna, con el objetivo de evaluar el comportamiento del material y el tipo de sorción en tales condiciones. Para llevar a cabo dicho experimento se diseñó y construyó una columna en la cual se incorporó el Polímero Híbrido Complejante, el diseño de la columna y del sistema en general está descrito en la sección de Metodología Experimental (separación en columna). A dicha columna se le asignó el nombre de cartucho de extracción por complejación (CEC) por su semejanza a los cartuchos de separación en fase sólida. Se hizo pasar a través de la columna 10.0 mL de una solución de 50 mg/L de cadmio (II) en medio nitrato 0.10 M con un flujo constante de 1.0 mL/min.

Los experimentos realizados se enfocaron en la estabilidad del material, principalmente la acción de la solución de reextracción del cadmio (II). En la figura 5.29 se presenta la reextracción de cadmio (II) utilizando una solución de HNO₃ a diferentes concentraciones.

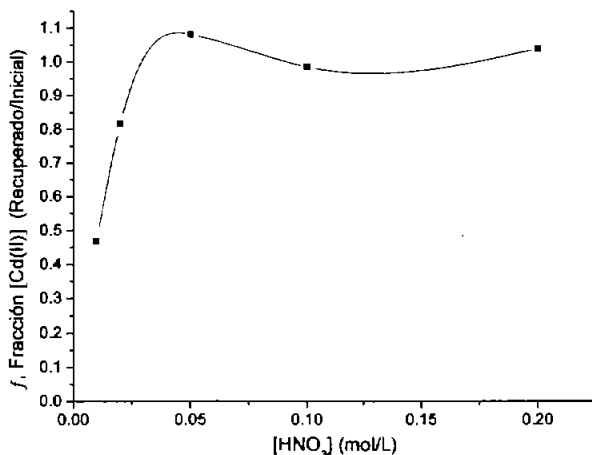
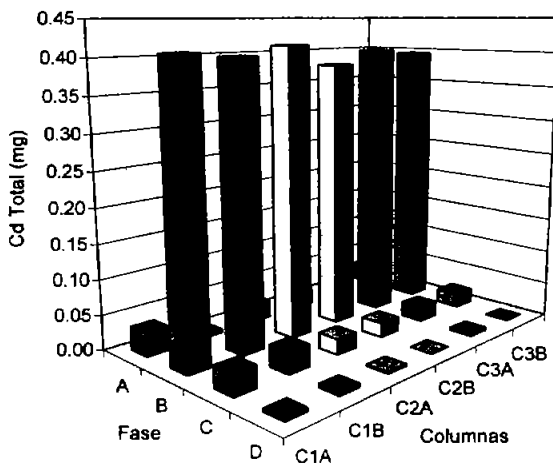


Figura 5.29. Recuperación de cadmio (II) sorbido en el Polímero híbrido complejante con HNO₃ a diferentes concentraciones.

Los resultados demuestran que una solución 0.05 M de dicho ácido es suficiente para la reextracción del 99% del cadmio (II) sorbido por el PHC.



Cantidad de cadmio inicial: 0.42mg

Figura 5.30. Proceso de reextracción con la elución de varias soluciones de HNO₃ 0.05 M. Fase A, cadmio total presente en la solución final en la sorción metálica (carga del Polímero Híbrido con el cadmio (II)). Fase B, reextracción del cadmio (II) con 10 mL de solución 0.05 M de HNO₃. Fase C y D repetición de la fase B. C1, columna 1. C2, columna 2. C3, columna 3. A y B son réplicas.

En la figura 5.30 se presentan los resultados del proceso de reextracción secuencial del Polímero Híbrido Complejante cargado con cadmio (II) y subsecuentes reextracciones con 10.0 mL de solución de HNO₃ 0.05 M. Analizando los resultados, se observa que en el

proceso de carga se sorbe el 95% del cadmio (II) presente en la solución. En la primera reextracción del metal, el 95% del cadmio (II) sorbido es recuperado y el 5% restante es extraído en la segunda solución de HNO_3 . Es importante notar que todo el cadmio (II) sorbido es recuperado en únicamente 20 mL de solución ácida diluida. Esto permite la existencia de un equilibrio reversible de extracción.

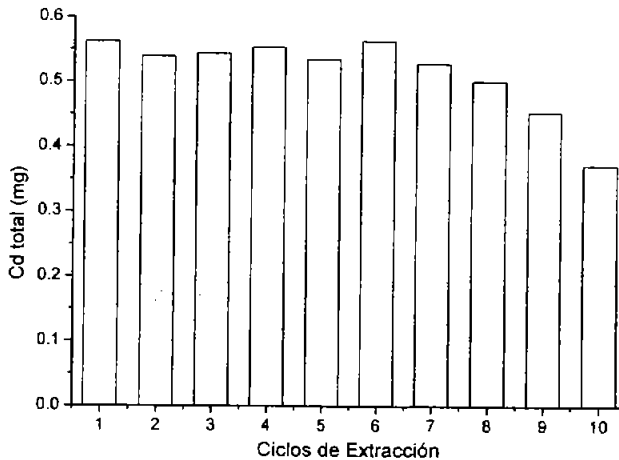


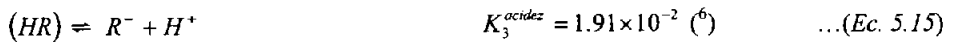
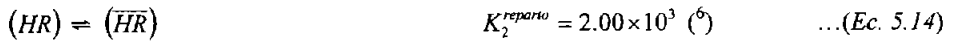
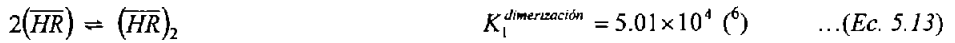
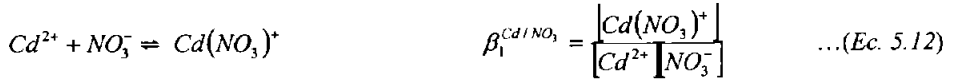
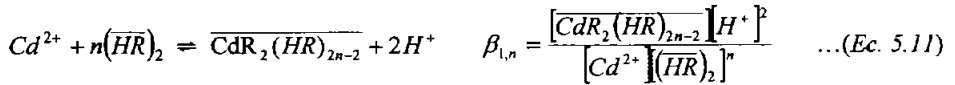
Figura 5.31. Evaluación de la estabilidad del Polímero híbrido complejante utilizando varios ciclos de sorción/desorción de cadmio(II). La carga se efectuó con 15 mL de solución de Cd(II) 50 mg/L y la reextracción se realizó con 15 mL de solución de HNO_3 0.05 M, con un flujo de 1.0 mL/min. La columna contenía 0.050 g de PHC.

Finalmente, en la figura 5.31 se observan los resultados de diferentes procesos de sorción/desorción aplicados a una muestra de PHC. Estos indican que el material es estable hasta los 7 primeros ciclos de extracción disminuyendo la capacidad de extracción hasta un 25% en el ciclo 10. Esto demuestra la ventaja de trabajar los procesos de extracción con dicho material por medio de la técnica en columna. Es importante señalar que fue utilizada una solución de perclorato de sodio 0.005 M como solución de lavado y acondicionamiento de la columna, ya que se observó la pérdida del agente extractante del Polímero Híbrido Complejante cuando la columna fue lavada con agua desionizada debido a la falta del efecto salino.

La técnica en columna también brinda la posibilidad de utilizar el material en técnicas de preconcentración de iones metálicos. Esto es posible si se hacen pasar altas cantidades de solución metálica por la columna y recuperando el ión metálico con pequeños volúmenes de solución de ácido nítrico con concentración más alta a las experimentadas.

5.3.1.9 Equilibrio del sistema estudiado:

Se consideran los siguientes equilibrios principales presentes en el sistema bajo estudio¹:



Balance de material para el Cd(II) en fase acuosa:

$$[Cd(II)]_{ac}^{Total} = [Cd^{2+}] + [Cd(NO_3)^+] \quad \dots(Ec. 5.16)$$

$$[Cd(II)]_{ac}^{Total} = [Cd^{2+}] + \beta_1^{Cd/NO_3} [Cd^{2+}][NO_3^-] \quad \dots(Ec. 5.17)$$

$$[Cd(II)]_{ac}^{Total} = [Cd^{2+}] [1 + \beta_1^{Cd/NO_3} [NO_3^-]] \quad \dots(Ec. 5.18)$$

$$\frac{[Cd(II)]_{ac}^{Total}}{[Cd^{2+}]} = 1 + \beta_1^{Cd/NO_3} [NO_3^-] = \alpha_{Cd}^{NO_3} \quad \dots(Ec. 5.19)$$

Balance de materia para el D2EHPA representado como $(\overline{HR})_2$, la barra denota la fase de polímero,

$$[(\overline{HR})_2]^{Total} = [(\overline{HR})_2]_{libre} + [(\overline{HR})]_2 + [(HR)]_2 \frac{V}{2g} + n[\overline{CdR_2(HR)_{2n-2}}] + [R^-] \frac{V}{2g} \quad \dots(Ec. 5.20)$$

Considerando que $K^{dim} \gg 1$, $K^{solubilidad} \gg 1$ y la concentración de cadmio es muy pequeña frente a $(HR)_2$; se pueden despreciar los términos de (HR) monómero en la fase de polímero, (HR) monómero en la fase acuosa y el término del complejo $\overline{CdR_2(HR)_{2n-2}}$.

$$[(\overline{HR})_2]^{Total} = [(\overline{HR})_2]_{libre} + [R^-] \frac{V}{2g} \quad \dots(Ec. 5.21)$$

¹ Solamente se considera una especie de complejo de cadmio(II) en fase acuosa, ya que las restantes especies son despreciables en el rango de pH estudiado.

Desarrollando el término $[R^*]$ utilizando las ecuaciones 5.12, 5.13 y 5.14,

$$[(\overline{HR})_2]^{Total} = [(\overline{HR})_2]_{libre} + \frac{K_3 [(\overline{HR})_2]_{libre}^{1/2} V}{K_1^2 K_2 [H^+]^2 g} \quad \dots(Ec. 5.22)$$

Reordenando se obtiene $\alpha_{(HR)_2}$, donde K_4 está en función de: K_1 , K_2 y K_3 .

$$\frac{[(\overline{HR})_2]^{Total}}{[(\overline{HR})_2]_{libre}} = 1 + \left(K_4 \frac{[(\overline{HR})_2]_{libre}^{1/2} V}{[H^+]^2 g} \right) = \alpha_{(\overline{HR})_2} \quad \dots(Ec. 5.23)$$

Ahora, la fracción de cadmio (II) sorbido por el material está dada por:

$$f = \frac{n_{\overline{Cd}}}{n_{Cd,Total}} \quad \dots(Ec. 5.24)$$

Expresando los términos en concentraciones,

$$f = \frac{[\overline{Cd}] \cdot g}{[\overline{Cd}] \cdot g + [Cd(II)]V} \quad \dots(Ec. 5.25)$$

Sustituyendo $[Cd(II)]$ por $[Cd^{2+}]$,

$$f = \frac{[\overline{Cd}] \cdot g}{[\overline{Cd}] \cdot g + \alpha_{(Cd)} [Cd^{2+}]V} \quad \dots(Ec. 5.26)$$

Sustituyendo las concentraciones totales de cadmio (II) en cada fase por sus respectivas especies,

$$f = \frac{[\overline{Cd}R_2(HR)_{2n-2}]g}{[\overline{Cd}R_2(HR)_{2n-2}]g + \alpha_{(Cd)}^{NO_3} V [Cd^{2+}]} \quad \dots(Ec. 5.27)$$

Introduciendo las constantes y concentraciones de Cd^{2+} ,

$$f = \frac{\beta_{1,n} [Cd^{2+}] [(\overline{HR})_2]_{libre}^n g}{\beta_{1,n} [Cd^{2+}] [(\overline{HR})_2]_{libre}^n g + \alpha_{(Cd)}^{NO_3} V [Cd^{2+}]} \cdot \frac{[H^+]^p}{[H^+]^p} \quad \dots(Ec. 5.28)$$

Reduciendo la ecuación,

$$f = \frac{\beta_{1,n} [(\overline{HR})_2]_{libre}^n}{\beta_{1,n} [(\overline{HR})_2]_{libre}^n + \alpha_{(Cd)}^{NO_3} V [H^+]^2} \quad \dots (Ec. 5.29)$$

Simplificando,

$$f = \frac{1}{1 + \frac{\alpha_{(Cd)}^{NO_3} V [H^+]^2}{\beta_{1,n} g [(\overline{HR})_2]_{libre}^n}} \quad \dots (Ec. 5.30)$$

Reordenando los términos,

$$\frac{f \alpha_{(Cd)}^{NO_3}}{1-f} = \frac{\beta_{1,n} g [(\overline{HR})_2]_{libre}^n}{V [H^+]^2} \quad \dots (Ec. 5.31)$$

Aplicando la función logaritmo a ambos lados de la ecuación,

$$\text{Log} \left(\frac{f \alpha_{(Cd)}^{NO_3}}{1-f} \right) = n \text{Log} [(\overline{HR})_2]_{libre} + \text{Log} \left(\frac{\beta_{1,n} g}{V} \right) + 2pH \quad \dots (Ec. 5.32)$$

Sustituyendo $[(HR)_2]_{libre}$ por $[(HR)_2]_{total}$,

$$\text{Log} \left(\frac{f \alpha_{(Cd)}^{NO_3}}{1-f} \right) = n \text{Log} \left(\frac{[(\overline{HR})_2]_{total}}{\alpha_{(\overline{HR})_2}} \right) + \text{Log} \left(\frac{\beta_{1,n} g}{V} \right) + 2pH \quad \dots (Ec. 5.33)$$

Finalmente se obtiene la siguiente expresión:

$$\text{Log} \left(\frac{f \alpha_{(Cd)}^{NO_3}}{1-f} \right) - 2pH = n \text{Log} \left(\frac{[(\overline{HR})_2]_{total}}{\alpha_{(\overline{HR})_2}} \right) + \text{Log} \left(\frac{\beta_{1,n} g}{V} \right) \quad \dots (Ec. 5.34)$$

No es posible determinar n con la ecuación 5.34 ya que no se puede evaluar correctamente $\alpha_{(\overline{HR})_2}$, por lo que se utilizó la ecuación 5.32 para dicho objetivo. Los valores de $\text{Log} [HR]_2$ libre fueron encontrados con la ecuación 5.35, por medio de un método numérico iterativo (tabla 5.16). De este modo se calcularon los valores de $\text{Log} (f\alpha/1-f) - 2pH$ y se graficó en función del $\text{Log} [HR]_2$ libre (figura 5.32) obteniendo una línea recta con pendiente de 1.87 ± 0.05 , que puede interpretarse como 2. Este valor representa la cantidad de dímeros de agente extractante que complejan al ión cadmio (II), lo que indica que la especie formada en las condiciones experimentadas es $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$. Los datos experimentales y calculados con el modelo se presentan en la tabla 5.16. El valor de la constante de extracción del Polímero Híbrido Complejante se calculó por medio del valor de la ordenada al origen de la ecuación 5.32, obteniendo $\text{Log} \beta_{1,2} = -0.077$.

Masa (g)	[Cd] _{inicial} (mg/L)	[Cd] _{final(eq.)} (mg/L)	f	pH	[(HR) ₂] _{libre}	Log[(HR) ₂] _{libre}	Log $\left(\frac{f\alpha}{1-f}\right) - 2pH$
0.01084	30.5 ± 0.6	19.64 ± 0.5	0.3565	3.35	2.822E-04	-3.549	-6.859
0.03044	30.5 ± 0.6	8.07 ± 0.61	0.7354	3.19	8.346E-04	-3.079	-5.839
0.05052	30.5 ± 0.6	4.97 ± 0.25	0.8372	3.12	1.409E-03	-2.851	-5.432
0.07090	30.5 ± 0.6	3.36 ± 0.02	0.8898	3.08	1.995E-03	-2.700	-5.155
0.08783	30.5 ± 0.6	3.01 ± 0.02	0.9015	3.06	2.484E-03	-2.605	-5.061
0.10004	30.5 ± 0.6	2.54 ± 0.15	0.9167	3.05	2.838E-03	-2.547	-4.961
0.05062	30.5 ± 0.6	4.90 ± 0.15	0.8395	3.12	1.412E-03	-2.850	-5.424
0.07071	30.5 ± 0.6	3.68 ± 0.05	0.8793	3.08	1.990E-03	-2.701	-5.200
0.08820	30.5 ± 0.6	2.97 ± 0.25	0.9027	3.08	2.484E-03	-2.605	-5.095

La concentración del agente complejante libre (HR)₂^{libre} fue calculado con la siguiente ecuación, considerando que las concentraciones de las especies de D2HEPA-metal son despreciables frente a la concentración total de D2EHPA presente:

$$[(HR)_2]^{Total} = [(HR)_2]^{libre} + \frac{[(HR)_2]^{libre}^{0.5}}{2K_1^{0.5}} + \frac{V[(HR)_2]^{libre}^{0.5}}{2K_1^{0.5}K_2g} + \frac{K_3V[(HR)_2]^{libre}^{0.5}}{2K_1^{0.5}K_2[H^+]g} \dots (Ec. 5.35)$$

Resolviéndola con Solver de Microsoft® Excel XP, utilizando las siguientes constantes:

K₁ = 5.01 x 10⁴, (Constante de dimerización)¹.

K₂ = 2.00 x 10³, (Constante de reparto)¹.

K₃ = 1.91 x 10⁻², (Constante de acidez)¹.

V = 0.025; α_{CdNO3} = 1.251 ([NaNO₃] = 0.1 M);

¹: Valores de constantes obtenidos de I. Casas, N. Miralles, A. Sastre, M. Aguilar. "Extraction of Cadmium(II) by Organophosphorus Compounds". *Polyhedron*. 12(1986)2039.

Tabla. 5.16. Datos obtenidos experimentalmente y aplicados al modelo propuesto, determinando la concentración de [HR]₂ libre por medio del solver.

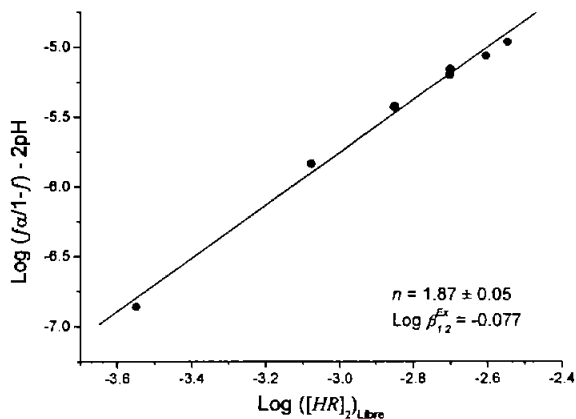


Figura 5.32. Gráfica de $\text{Log } (f\alpha/1-f)$ vs $\text{Log } [\text{HR}]_2$ libre. Para determinar las moléculas de $(\text{HR})_2$ unidas al complejo con Cd.

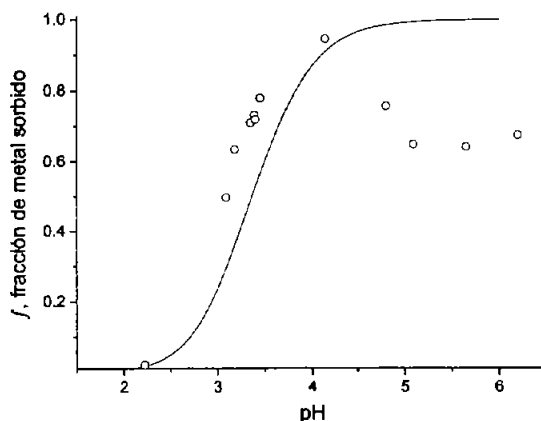


Figura 5.33. Comparación de la fracción del ión metálico sorbido determinado experimentalmente (puntos) con la fracción obtenida por el modelo (línea continua).

Se evaluó la fracción del ión metálico extraído por el Polímero híbrido complejante por medio del modelo propuesto y se comparó con los resultados experimentales obtenidos. Los resultados de tal comparación se muestran en la figura 5.33, y revelan que el modelo es adecuado hasta $\text{pH} = 4.15$. A partir de este valor la fracción de metal sorbido obtenido experimentalmente cae mientras que la del modelo se mantiene en 1. Esto se debe a que el modelo no contempla las interacciones D2EHPA/PHC, las cuales son importantes en valores de pH menos ácidos ya que al aumentar la cantidad del agente complejante ionizado existe la posibilidad de que tales interacciones no sean suficientemente fuertes para retener a esta especie ionizada. Es decir que el D2EHPA se pierde fácilmente del PHC a pH arriba de 4.3, fenómeno que no puede ser predicho por el modelo.

5.3.1.10 Determinación de la Constante Intrínseca de Extracción (β) de Cadmio(II) por el Polímero Híbrido Complejante (PHC) por medio del Modelo Gibbs-Donnan:

De acuerdo a la ecuación 3.4 y suponiendo que el equilibrio de sorción es el presentado en la ecuación 5.11, el coeficiente de intercambio está dado por:

$$\beta_{2,2CdR} = \beta_{2,2(HR)} \frac{\gamma_{Cd} \gamma_{(HR)}^2 \{C^-\}^{(m-q)}}{\gamma_{CdR, (HR)} \gamma_{H^+}^2 \{C\}^{(m-q)}}$$

Donde la expresión:

$$\beta_{2,2(HR)} \frac{\gamma_{(HR)}^2}{\gamma_{CdR, (HR)}}$$

representa la constante de complejación intrínseca o termodinámica en fase del polímero híbrido y que de acuerdo al modelo Gibbs-Donnan se espera a que sea igual a aquella en solución con ligandos solubles con grupos activos de estructura similar en el estado de referencia de dos fases, es decir en una extracción líquido-líquido.

Dado que la carga del ión metálico m y el número de protones intercambiados q en el equilibrio de sorción propuesto son iguales, la constante de complejación intrínseca es igual al coeficiente de intercambio. Esto coincide con la constante de complejación termodinámica solo si se cumple: $\gamma_{(HR)}^2 / \gamma_{CdR, (HR)} \approx \text{constante}$.

Por lo tanto $\beta_{2,2CdR}$ es 0.838, por lo que este valor puede ser usado para caracterizar el equilibrio de sorción del polímero híbrido y es independiente de las condiciones de la solución externa¹⁴.

5.3.2 EXTRACCIÓN DEL IÓN CADMIO (II) CON EL POLÍMERO HÍBRIDO COMPLEJANTE (PHC) DE MEDIOS FOSFATOS.

Se ensayó la extracción del ión cadmio (II) con el Polímero Híbrido Complejante de medios fosfatos evaluando el efecto de variables tales como: pH, concentración de fosfatos y concentración del ión cadmio (II). Todos los ensayos fueron realizados por la técnica en batch.

5.3.2.1 Predicción de las especies presentes en solución de Cd(II) en medios fosfato 0.10 M:

Las especies presentes de cadmio (II) se evaluaron por medio del programa MEDUSA[®], para predecir los probables equilibrios involucrados en el sistema de sorción del ión metálico por el Polímero híbrido complejante. A diferencia de los medios nitratos, existen varias especies presentes importantes dentro del intervalo de pH estudiado. En la figura 5.34 se observa que la concentración de cadmio (II) libre decrece, inicialmente por la formación de una especie monocargada, $(CdH_2PO_4)^+$, la cual no es estable y da paso a otra especie que a pH arriba de 5 ha complejado casi la totalidad de cadmio (II).

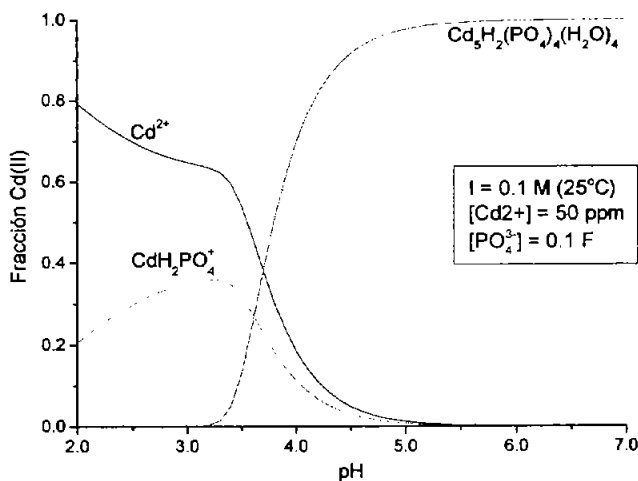


Figura 5.34. Diagrama de predominio de especies calculado con el programa MEDUSA[®]. Las especies representadas son las más importantes, las demás especies tienen valores de fracción metálica despreciables por lo que no aparecen en el diagrama.

Esto hace suponer que la extracción de cadmio (II) por el Polímero Híbrido Complejante pone en juego una competencia de equilibrios entre las especies de Cd-fosfato y el mismo material, implicando que dependerá de la magnitud de la constante de complejación del compuesto D2EHPA-Cd dentro del Polímero Híbrido Complejante la capacidad de poder extraer el ión metálico. No hay que perder de vista lo expuesto en el inciso 5.3.1.2 sobre el equilibrio ácido-base del agente complejante porque siguen siendo válidos tales equilibrios en estas nuevas condiciones. Cabe recordar que este modelo es justamente eso, un modelo, y por tanto no se pueden asumir que estos sean los únicos equilibrios del sistema, simplemente es una representación del probable comportamiento del medio.

5.3.2.2 pH óptimo de extracción:

Considerando el modelo del inciso anterior es razonable pensar que debe de existir un valor de pH donde la extracción se lleve a cabo al máximo de eficiencia. Este valor se obtuvo experimentalmente y está representado en la figura 5.35. El pH óptimo encontrado fue de 4.3. El comportamiento observado es el mismo que en medio nitrato y el mismo reportado en medio acetato¹⁵. Razonablemente se cree que el factor que impone la extracción metálica es el equilibrio ácido-base del agente extractante dentro del Polímero Híbrido Complejante y la formación de miscelas inversas solubles en fase acuosa⁴, lo que conduce a la pérdida del D2EHPA a valores de pH más altos de 5 y la protonación del mismo a valores de pH menores de 2. Aprovechando este último fenómeno para el proceso de desorción o reextracción del metal por debajo de pH 1.5.

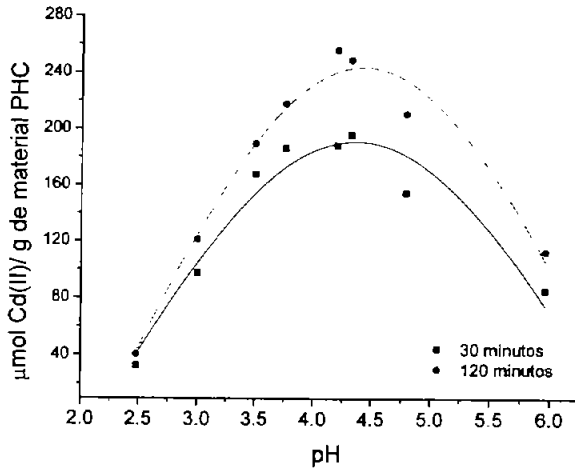


Figura 5.35. Efecto del pH sobre la extracción del ión cadmio en medios fosfatos (0.10 M) utilizando 0.030 g de material PHC. Línea continua se agitó por 30 minutos y línea discontinua se agitó por 120 minutos.

5.3.2.3 Efecto de la concentración de fosfatos:

El resultado del efecto de la concentración del ión fosfato está representado en la figura 5.36. De igual manera que en los nitratos, la extracción de cadmio (II) disminuye al aumentar la concentración de fosfatos del medio. Esto es debido al aumento de la fuerza iónica.

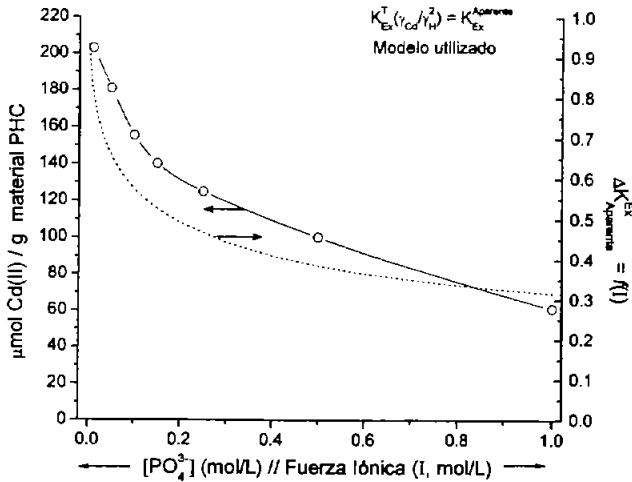


Figura 5.36. *Hacia la izquierda:* Efecto de la concentración de fosfatos sobre la extracción del ion cadmio con PHC. *Hacia la derecha:* representación del comportamiento de la constante de extracción aparente, K^{ap} , por medio del modelo propuesto en función de la fuerza iónica.

En la misma figura se grafica la función del mismo modelo construido para nitratos donde se observa que presentan una tendencia similar.

5.3.2.4 Equilibrio de sorción para Cadmio (II):

Como en el caso de medios nitratos, la isoterma obtenida presenta un comportamiento parecido a una isoterma de Langmuir, con un valor de capacidad máxima de extracción de 50.0 mg Cd(II)/g de material (445 μ mol/g) calculado experimentalmente (figura 5.37). El modelo de Langmuir, aplicado a los datos experimentales, proporciona un valor de 52.8 ± 1.5 mg Cd(II)/g de material (470 ± 13 μ mol/g). La linealización de la ecuación de Langmuir se ilustra en el recuadro pequeño de la figura 5.37. Estos valores indican que a la capacidad máxima de extracción, la especie formada es $CdR_2(HR)_2$. Sin embargo, también aparecen dos etapas en el trayecto de la curva, la primera se le atribuye a la formación de la especie $CdR_2(HR)_3$ -con una relación molar de 1:5 entre metal-agente extractante-, y la segunda representa la capacidad máxima de extracción donde se forma la especie $CdR_2(HR)_2$.

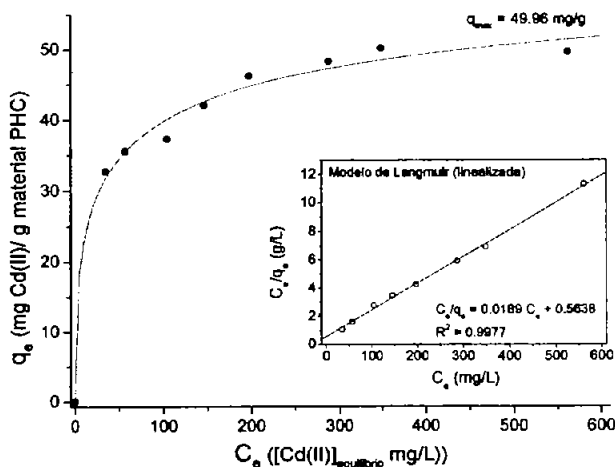


Figura 5.37. Isoterma de sorción de cadmio (II) por el Polímero Híbrido Complejante en medios fosfatos. Puntos, datos experimentales. Línea continua, modelo de Langmuir. Grafica interior: modelo de Langmuir linealizado aplicado a los datos experimentalmente obtenidos.

Este comportamiento, tanto en medios nitratos como en medios fosfatos, hace pensar que la capacidad máxima de extracción y las especies formadas no dependen del medio de extracción en el rango de pH estudiado. Los datos de los diferentes modelos están listados en la tabla 5.17.

Tabla 5.17. Resumen de los parámetros de la isoterma para la sorción de cadmio por el Polímero Híbrido Complejante.

Parámetros de los modelos de:	Langmuir	Freundlich
Forma linealizada	$C_e/q_e = f(C_e)$	$\text{Log } q_e = f(\text{Log } C_e)$
q_{max} (mg/g)	50.0 ± 1.5	---
b	0.0336	---
R^2	0.9989	0.9436

5.3.2.5 **Selectividad del Polímero Híbrido Complejante (PHC):**

Los resultados de la extracción metálica se encuentran resumidos en la tabla 5.18. Estos indican que existe un orden de extracción de la siguiente manera: Zn > Fe > Cd > Cu. Es interesante observar que no sigue el mismo orden visto en medios nitratos. Es posible que la extracción de zinc (II) sea favorecida por el medio fosfato más que la extracción de hierro (III) por la formación de complejos de hierro-fosfato. Nuevamente es evidente que el Polímero híbrido complejante no es selectivo en medios fosfatos y que la extracción de cobre (II) es ahora significativa.

Tabla 5.18. Resumen de los resultados de diversos experimentos de sorción de cadmio con la presencia de diversos iones metálicos en medios fosfatos. 1-6, soluciones binarias con concentraciones de 20 mg/L para cada ión metálico; 7, solución binaria conteniendo 5 veces más alta la concentración de cadmio(II) frente al cobre(II); y 8, solución cuaternaria con concentración de 20 mg/L.

		Porcentaje del ión metálico retenido por el Polímero Híbrido Complejante (PHC)									
Tiempo (min)	Número de experimento										
	1	2	3	4	5	6	7	8			
30	Cd	Cd	Cd	Zn	Zn	Cu	Cu	Cu	Cd	Cd	
	31.1%	45.0%	37.2%	83.8%	79.0%	19.5%	6.9%	9.6%	17.9%	17.9%	
	Zn	Cu	Fe	Cu	Fe	Fe	Cd	Zn	Fe	Fe	
150	77.7%	20.2%	68.9%	17.5%	23.9%	76.0%	15.2%	66.8%	40.8%	40.8%	
	Cd	Cd	Cd	Zn	Zn	Cu	Cu	Cu	Cd	Cd	
	37.7%	49.7%	36.4%	88.5%	96.7%	19.5%	5.7%	5.5%	19.8%	19.8%	
	Zn	Cu	Fe	Cu	Fe	Fe	Cd	Zn	Fe	Fe	
	87.7%	22.7%	100.5%	19.7%	70.3%	99.3%	13.0%	79.8%	65.5%	65.5%	

En la figura 5.38 se ilustra una comparación de la extracción de cadmio (II) de medios fosfatos y nitratos en presencia de diferentes iones metálicos a diferentes tiempos de agitación, utilizando condiciones experimentales similares.

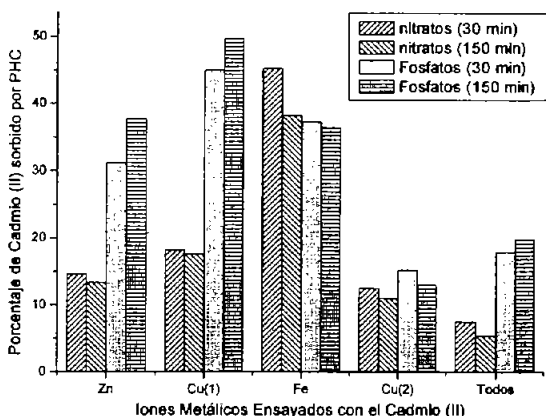


Figura 5.38. Comparación de la sorción de Cadmio (II) en medios nitratos (0.1 M, pH = 4.1) y fosfatos (0.1 M, pH = 4.3) en presencia de diferentes iones metálicos. En todos los casos la concentración de los iones metálicos fue de 20 ppm, excepto en Cu(2) donde la concentración de Cd(II) fue de 100 ppm y la de Cu(II) de 20 ppm.

Según estos resultados se observa una mayor extracción en medios fosfatos que en medios nitratos.

5.3.2.6 Extracción de Cadmio (II) en Ácido Fosfórico:

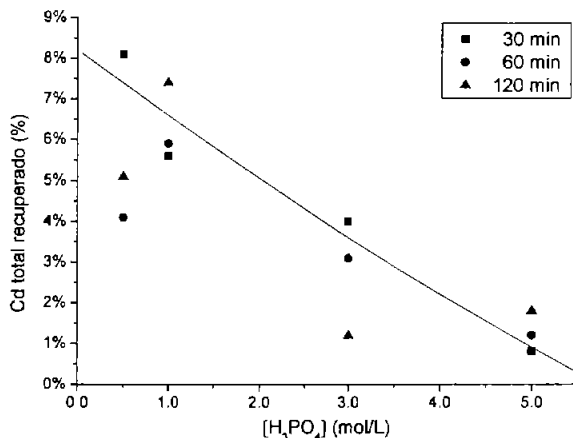


Figura 5.39. Recuperación de cadmio (II) en Ácido Fosfórico.

La extracción de cadmio (II) utilizando el Polímero híbrido complejante también fue experimentada en ácido fosfórico a diferentes concentraciones. Los resultados se presentan en la figura 5.39. Observando los resultados hay una disminución en el valor de extracción de cadmio (II) cuando se aumenta la concentración de ácido fosfórico. Este efecto es debido, como se mencionó antes, a la fuerza iónica y la disminución del pH. A una concentración de ácido fosfórico 0.50 M se puede recuperar arriba del 8% de cadmio (II).

5.3.3 CONCLUSIONES

Se experimentó la extracción de cadmio (II) de medios nitrato por el Polímero híbrido complejante (PSSDD) evaluando los parámetros de pH, concentración de nitratos, isoterma de sorción, estabilidad del material, selectividad de extracción, extracción en columna y se propuso un modelo de sorción para cadmio (II). Los resultados obtenidos revelan que la extracción metálica se lleva a cabo óptimamente a un pH de 4.1 con una capacidad máxima de sorción de $466 \pm 21 \mu\text{mol/g}$. Por otro lado la isoterma de extracción presenta una sorción tipo Langmuir. Aumentando la concentración de nitratos la sorción del metal disminuye lo cual se atribuye al efecto de la fuerza iónica. Con los datos de la capacidad máxima de sorción se infiere que la especie extraída es $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$, posiblemente pasando por la formación de una especie con fórmula $\text{CdR}_2(\text{HR})_3$ al existir un exceso de agente complejante. Sin embargo, al aumentar la concentración del ión cadmio la especie observada es $\text{CdR}_2(\text{HR})_2$. El modelo construido para el mecanismo de sorción demuestra la dependencia del pH sobre la extracción de cadmio (II). Los resultados de FT-IR de una muestra de PHC saturada con cadmio (II) extraído de una solución de nitratos confirman la interacción CdR_2 , presente en la especie reportada. El material no es estable a la agitación mecánica extrema, debido a la pérdida del

agente extractante y no por el desgaste de la estructura de la matriz, por lo que se ensayó en la técnica de columna y se observó una mejoría en dicha estabilidad. El material no es selectivo para cadmio (II) y exhibe el siguiente orden de sorción: $Fe > Zn > Cd \gg Cu$, siendo el mismo orden que se presenta en la extracción líquido-líquido.

El material también fue ensayado para la extracción de cadmio (II) de medios fosfatos evaluando pH, concentración de fosfatos e isoterma de sorción. Los resultados muestran una similitud con los obtenidos en medios nitratos por lo que se deduce que el medio no afecta la extracción de cadmio (II). Sin embargo, en la selectividad del material se aprecia una inversión en el orden de sorción entre Fe(III) y Zn(II) debido a la formación de complejos metal-fosfato que limitan la extracción.

Finalmente, el Polímero híbrido complejante es un material que por el mecanismo de sorción que presenta se asemeja a un proceso de extracción líquido-líquido. Sin embargo, también se presentan evidencias de comportamiento de un material adsorbente. Por tal motivo ningún modelo aislado (modelo de extracción líquido-líquido o modelo de Adsorción) predice rigurosamente el comportamiento de sorción, teniendo que proponer un modelo que integre todas las variables puestas en evidencia para poder estimar con mayor precisión los parámetros que gobiernan el sistema de extracción.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ Ting-Chia Huang and Ruey-Shin Juang. "Extraction Equilibrium of Zinc from Sulfate Media with Bis(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid". *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. 25 (1986) 752.
- ² S. Acharya and A. Nayak. "Separation of D2EHPA and M2EHPA". *Hydrometallurgy*. 19(1988)309.
- ³ R. K. Biswas, R. A. Banu and M. N. Islam. "Some Physico-Chemical Properties of D2EHPA. Part 2. Distribution, Dimerization and Acid Dissociation Constants in *n*-Hexane/1 M (Na⁺, H⁺)SO₄²⁻ System, Interfacial Adsorption and Excess Properties". *Hydrometallurgy*. 69(2003)157.
- ⁴ Anilkumar G. Gaonkar and Ronald D. Neuman. "Purity Considerations and Interfacial Behavior of Solvent Extraction Systems" *Separation and Purification Methods*. 13(1984)141.
- ⁵ Brunauer S. "The Sorption of Gases and Vapors". Princeton, NY. Princeton University Press, 1945.
- ⁶ I. Casas, N. Miralles, A. Sastre and M. Aguilar. "Extraction of Cadmium by Organophosphorus Compounds" *Polyhedron* 12(1986)2039.
- ⁷ Kerji Takeshita, Motoki Tanaka, and Yoshio Nakano. "Extraction of Cd(II) from Aqueous Nitrate Solution by Thermosensitive Gel Crosslinked with 2,6-di(3-vinylbenzyl-1,2,4-triazol-5-yl)pyridine (BTP)" *Solvent Extraction and Ion Exchange*. 20(2002)139.
- ⁸ Jong Sung Kim, Jong Chul Park and Jongheop Yi. "Zinc Ion Removal from Aqueous Solutions Using Modified Silica Impregnated with 2-Ethylhexyl 2-Ethylhexyl Phosphonic Acid". *Separation Science and Technology*. 35(2000)1901.
- ⁹ Islam Khan, Farzana Mahmood, Shujaat Ahmed, and M. Younas Khokhar "Removal of Cd Ions by Sol-Gel Silica Doped with 1-(2-Pyridylazo)-2-Naphthol". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 27(2003)221.
- ¹⁰ N.L.D. Filho, Y. Gushiken, W.L. Polito, and J.C. Moreiza. "Sorption and Preconcentrations of Metal ions in Ethanol Solutions with Silica Gel Modified with Benzinimidazole". *Talanta*. 42(1995)1630.
- ¹¹ C. Namasivayam, K. Ranganathan. "Removal of Cd(II) from Wastewater by Adsorption onto Waste Fe(III)/Cr(III) Hydroxide. *Water Research*. 29(1995)1737.
- ¹² C.I. Sainz-Diaz, H. Klocker, R. Marr, and H.-J. Bart. "New Approach in the Modelling of the Extraction Equilibrium of Zinc with Bis-(2-ethylhexyl)phosphoric Acid". *Hydrometallurgy*. 42(1996)1.
- ¹³ Juan Pablo Bernal Uruchurtu. "Extracción en Fase Sólida de Cationes por Adsorción sobre Silica Gel Químicamente Modificada". Tesis de maestría en Ciencias (Química Analítica), Facultad de Química, UNAM. Enero 1998.
- ¹⁴ Maria Pesavento. "Sorption of Divalent Metal Ions on an Iminodiacetic Resin from Artificial Seawater". *Analytica Chimica Acta* 346(1997)381. Raffaella Biesuz, Maria Pesavento, Anna Gonzalo, Manuel Valiente. "Sorption of Proton and Heavy Metal Ions on a Macroporous Chelating Resin with an Iminodiacetate Active Group as a Function of Temperature". *Talanta*. 47(1998)127. Maria Pesavento, Raffaella Biesuz. "Characterization and Applications of Chelating Resins as Chemical Reagents for Metal Ions, Based on the Gibbs-Donnan Model". *Reactive & Functional Polymers*. 36(1998)135.
- ¹⁵ Mariano Sánchez Castellanos. "Separación de Pb(II) y Cd(II) Utilizando D2EHPA y un Silsesquioxano como Material Adsorbente" Tesis de licenciatura, Facultad de Química, UNAM. 2003.

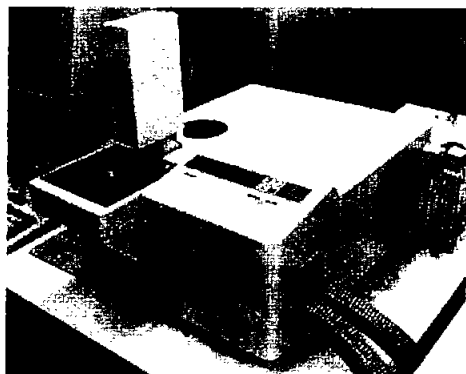
ANEXO 1.



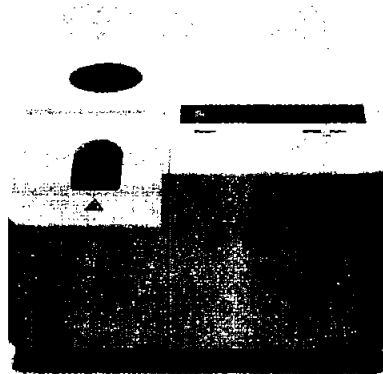
A.1. Difractómetro de Rayos X Siemens D5000.



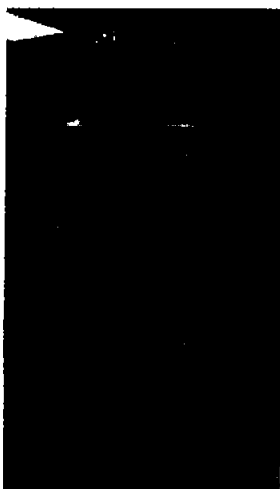
A.2. Espectrofotómetro de FT-IR PE. Spectrum GX.



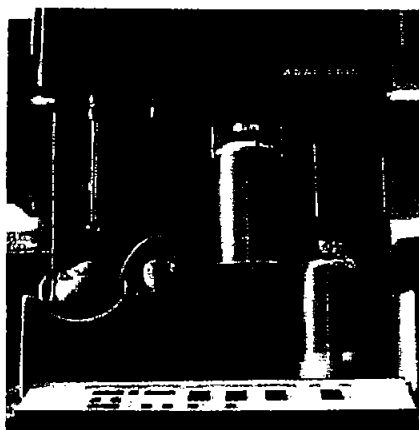
A.3. Termobalanza Mettler Toledo, 851°C.



A.4. Termoanalizador DSC Mettler Toledo 821°C.



A.5. Espectrómetro de RMN Bruker ASX3000.



A.6. Porosímetro BET. ASAP 2010, Micromeritics.

ANEXO 2.



Constantes de formación utilizadas en los diagramas de especiación.

$Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)^+ + H^+$	$\text{Log } \beta = -10.84$
$Cd^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_2 + 2H^+$	$\text{Log } \beta = -20.35$
$Cd^{2+} + 3H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_3^- + 3H^+$	$\text{Log } \beta = -33.30$
$Cd^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cd(OH)_4^{2-} + 4H^+$	$\text{Log } \beta = -47.35$
$2Cd^{2+} + H_2O \rightleftharpoons Cd_2(OH)^{3+} + H^+$	$\text{Log } \beta = -9.39$
$4Cd^{2+} + 4H_2O \rightleftharpoons Cd_4(OH)_4^{4+} + 4H^+$	$\text{Log } \beta = -32.85$
$5Cd^{2+} + 4PO_4^{3-} + 2H^+ + 4H_2O \rightleftharpoons Cd_5H_2(PO_4)_4(H_2O)_4$	$\text{Log } \beta = 74.5$
$Cd^{2+} + PO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons CdH_2PO_4^+$	$\text{Log } \beta = 20.35$
$Cd^{2+} + PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons CdHPO_4$	$\text{Log } \beta = 15.06$
$Cd^{2+} + NO_3^- \rightleftharpoons CdNO_3^+$	$\text{Log } \beta = 0.4$
$PO_4^{3-} + H^+ \rightleftharpoons HPO_4^{2-}$	$\text{Log } \beta = 12.35$
$PO_4^{3-} + 2H^+ \rightleftharpoons H_2PO_4^-$	$\text{Log } \beta = 19.56$
$PO_4^{3-} + 3H^+ \rightleftharpoons H_3PO_4$	$\text{Log } \beta = 21.70$
$NO_3^- + H^+ \rightleftharpoons HNO_3$	$\text{Log } \beta = -1.28$

ANEXO 3.

CADMIO

Elemento químico relativamente raro, tiene relación estrecha con el zinc, con el que se encuentra asociado en la naturaleza. Es un metal dúctil, de color blanco argentino con un ligero matiz azulado. Es más blando y maleable que el zinc, pero poco más duro que el estaño. Su punto de fusión de 320.9°C (610°F) y de ebullición de 765°C (1410°F) son inferiores a los del zinc. Hay ocho isótopos estables en la naturaleza y se han descrito once radioisótopos inestables de tipo artificial. El cadmio es miembro del grupo II B (zinc, cadmio y mercurio) en la tabla periódica, y presenta propiedades químicas intermedias entre las del zinc metálico en soluciones ácidas de sulfato y mercurio (II). El cadmio es divalente en todos sus compuestos estables y su ión es incoloro.

Ag - Cadmio - In			
$\frac{\text{Zn}}{\text{Cd}}/\text{Hg}$		Cd^{48} 64	
Datos Generales			
Nombre:	Cadmio	Símbolo:	Cd
No. Atómico:	48	Peso Atómico:	112.4
Densidad:	8650 Kg/m ³	Dureza Mohs:	2
Apariencia:	Gris plateado	Valencias:	1+, 2+