

VCH-FC
DOC-12
6643-R
C-9



**“RETENCIÓN Y DETERMINACIÓN DE
ESPECIES ANIÓNICAS DE Cr (VI), As (III), As (V) Y
COMPLEJOS ANIÓNICOS DE Cd (II) Y Pb (II) POR
POLI(4-VINILPIRIDINA)N ALQUIL
CUATERNIZADA”**

Tesis

Entregada a la
Universidad de Chile
en cumplimiento parcial de los requisitos
para optar al grado de

Doctor en Química

Facultad de Ciencias

Por

Javier Eduardo González Navarrete

Enero, 2015

Directores de Tesis: **Prof. María Inés Toral Ponce**

: **Prof. Marcela Urzúa Acevedo**

FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDAD DE CHILE
INFORME DE APROBACIÓN
TESIS DE DOCTORADO

Se informa a la Escuela de Postgrado de la Facultad de Ciencias que la Tesis de Doctorado presentada por el candidato.

JAVIER EDUARDO GONZÁLEZ NAVARRETE

Ha sido aprobado por la comisión de Evaluación de la tesis como requisito para optar al grado de Doctor en Química, en el examen de Defensa Privada de Tesis rendido el día 28 de Agosto de 2014.....

Director de Tesis:

Prof. María Inés Toral Ponce

Prof. Marcela Urzúa Acevedo

Marcela Urzúa

Comisión de Evaluación de la Tesis:

Dr. Carlos Díaz

Dra. Verónica Arancibia

Dr. Pablo Richter

Dr. Mehrdad Yazdani



[Handwritten signatures in blue ink for Dr. Carlos Díaz, Dra. Verónica Arancibia, Dr. Pablo Richter, and Dr. Mehrdad Yazdani]

RESUMEN BIOGRÁFICO



Javier González Navarrete nació en Santiago de Chile el 25 de Febrero de 1979. Egresó de cuarto medio en el año 1996, del Colegio Santa Cruz. En el año 2000 ingresó a la Facultad de Ciencias de la Universidad de Chile, para obtener el grado de Licenciado en Ciencias Ambientales con mención en Química en el año 2007. En el año 2008, ingresa al Programa de Doctorado en Química de la Universidad de Chile, desarrollando su unidad de investigación en el Laboratorio de Físicoquímica de la Facultad de Ciencias, en conjunto con el Laboratorio de Química Analítica de la misma Facultad. El trabajo de la unidad de investigación desarrollado bajo la dirección de las profesoras María Inés Toral y Marcela Urzúa Acevedo fue el inicio de lo desarrollado posteriormente en esta Tesis. Durante este periodo el candidato a Doctor en Química realizó una estadía en Santiago de Querétaro-México en el Centro de Investigaciones Aplicadas del Instituto Politécnico Nacional (Cinvestav). En 2014 terminó con éxito su Tesis Doctoral y se gradúa de Doctor en Química.

AGRADECIMIENTOS

Quisiera agradecer sinceramente a mis tutores las Prof. María Inés Toral y Marcela Urzúa por su constante apoyo, dedicación, comprensión y guía durante estos años. Gracias por compartir su experiencia y ser parte de mi formación como científico y persona.

A los miembros de mi comisión evaluadora, los profesores Dr. Carlos Díaz, Dra. Verónica Arancibia, Dr. Pablo Richter y Dr. Mehrdad Yazdani-Pedram, por su activa participación en el desarrollo de esta tesis, cuyos comentarios y sugerencias han colaborado también en mi formación académica.

A CONICYT por otorgarme la beca de “Doctorado año 2009”, “Apoyo de Tesis Doctoral” y “Término de Tesis Doctoral” con las cuales pude desarrollar y finalizar este trabajo. A la beca de “Pasantía Doctoral en el extranjero” BECAS-CHILE, por permitirme la realización de una estancia de investigación en un prestigioso centro de investigación en México. A los proyectos FONDECYT N° 1100103 y 1100240 por el financiamiento otorgado para desarrollar esta investigación.

A todas las personas que formaron y forman parte de los Laboratorios de Química Analítica y de Físicoquímica durante el desarrollo de mi tesis que hicieron mucho más agradable el trabajo diario, especialmente a: María Luz, Gonzalo, Nicolás, Ximena, Cota y a las demás personas con las cuales compartimos valiosos momentos.

Por último a toda mi familia y amigos que me han apoyado durante todo el transcurso del Doctorado.

A todos ustedes
Muchísimas Gracias

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

RESUMEN.....	xii
SUMMARY	xv
INTRODUCCIÓN	1
1. INTRODUCCIÓN	2
1.1. Generalidades.....	2
1.2. Metales pesados	2
1.3. Toxicidad de los metales pesados.....	3
1.4. Fuentes de contaminación por metales en aguas.....	5
1.5. Normativas	5
1.6. Determinación de metales en aguas	6
1.6.1. Métodos de detección.....	6
1.6.2. Preconcentración	7
1.6.3. Fases sólidas.....	10
1.6.3.1. Fases sólidas en preconcentración	10
1.6.3.2. Fases sólida en remoción de metales	12
1.7 HIPÓTESIS.....	17
1.7.1 Hipótesis General	17
1.7.2 Hipótesis Derivadas	17
1.8 OBJETIVOS	19
1.8.1 Objetivo General	19
2. MATERIALES Y MÉTODOS	23
2.1. Reactivos	23
2.2. Material	24
2.3 Instrumentos y aparatos.....	24
2.4. Preparación de disoluciones.....	25
2.5. Procedimientos.....	25
2.5.1. Cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuros de alquilo.....	25
2.5.2 Ensayos preliminares	26
2.5.2.1 Cr (VI).....	26
2.5.2.2 As (III) y (V)	27
2.5.2.3 Cadmio (II) y Plomo (II).....	27
2.5.3 Caracterización de poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada con metal preconcentrado	29
2.5.4 Optimización de la preconcentración de metales en estudio	28
2.5.5 Isotermas de adsorción.....	29
2.5.6 Curvas de calibración por medición directa de matriz polimérica.....	29
2.5.7. Estudio de interferentes en la determinación de As (V).....	30
2.5.8. Estudio de validación del método de determinación de As (V) por medición directa de la fase sólida	30
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	34

3.1. Cuaternización de poli(4-N-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada y caracterización	34
3.2. Estudios previos para la preconcentración de metales	37
3.2.1. Cr (VI)	37
3.2.2. As (V)	41
3.2.3. Complejos de Pb (II)-ASS	41
3.2.3.1. Formación de complejos de Pb (II)-ASS	41
3.2.3.1.1. Efecto de la concentración del ligante	42
3.2.3.1.2. Efecto del tiempo de agitación en la formación de complejos.....	44
3.2.3.2 Estudios previos de preconcentración de complejos de Pb (II) en fase sólida	45
3.2.4. Complejo de Cd (II)-ASS.....	48
3.2.4.1. Efecto de la concentración del ligante	48
3.2.4.2. Estudio del tiempo de agitación	50
3.2.4.3. Estudios previos de medición directa de la fase sólida	51
3.3 Caracterización de la fase sólida conteniendo metal mediante espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de barrido.....	52
3.3.1. Cr (VI).....	52
3.3.1.1. Caracterización de preconcentración de Cr (VI) por AFM.....	58
3.3.2. Caracterización As (V).....	61
3.3.3. Caracterización Pb (II)-ASS	65
3.3.4. Caracterización Cd (II)-ASS.....	67
3.3.5. Caracterización de distribución de preconcentración por microscopía electrónica de barrido.....	69
3.4. Optimización de variables de pre concentración	71
3.4.1. Cromo (VI).....	71
3.4.2. Arsénico (V).....	83
3.4.3. Complejos de Pb (II)-ASS	89
3.4.4. Complejos de Cd (II)-ASS.....	92
3.5. Isotermas de adsorción.....	99
3.5.1. Isotermas de adsorción para la retención de especies aniónicas de Cr (VI) ..	99
3.5.2. Isotermas de adsorción para la retención de especies aniónicas de As (V) .	104
3.5.3. Isotermas de adsorción para la retención de complejo Cd (II)-ASS.....	102
3.5.4. Isotermas de adsorción para la retención de complejo Pb (II)-ASS	104
3.6. Desarrollo de método de determinación de metales	106
3.6.1. Cr (VI).....	106
3.6.2. As (V).....	107
3.6.3. Cd (II) al estado de complejo.....	108
3.6.4 Pb (II) al estado de complejo.....	110
3.7. Validación del método de determinación de As (V).....	112
3.7.1 Selectividad.....	112
3.7.1.1. Estudios de interferentes del método de determinación de As (V)	112
3.7.2. Parámetros analíticos	119

3.7.3. Precisión.....	119
3.7.3.1. Repetibilidad	119
3.7.3.2. Reproducibilidad	119
3.7.4. Aplicación	115
4. CONCLUSIONES	118
5. PROYECCIONES DE LA TESIS	123
6. BIBLIOGRAFÍA	126
7. ANEXOS.....	139
ANEXO I. MARCO TEÓRICO	140
ANEXO II. PRESENTACIONES A CONGRESOS	166
ANEXO III. PUBLICACIONES.	170

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cubeta de cuarzo para fluorescencia de 2 mm de paso óptico	24
Figura 2. Reacción de cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuros de alquilo.....	35
Figura 3: Espectro infrarrojo de a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	36
Figura 4: Perfil de degradación térmica de: a) poli(4-vinilpiridina) y b) poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.	37
Figura 5. Espectros UV-vis de P4VPyC6, P4VPyC8 y P4VPyC10 con Cr (VI) a tiempos de agitación de 0, 10 y 30 minutos.	38
Figura 6. Espectros UV-vis de Cr (VI) remanente en fase líquida posterior a la agitación con P4VPyC8 de $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol ⁻¹ cada diez minutos.....	40
Figura 7. Concentración remanente de Cr (VI) después de preconcentración con P4VPyC8 de $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol ⁻¹ versus tiempo.	40
Figura 8. Máximos de emisión en función de concentración de Pb (II) agregado y concentración de ligante a) ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹ , b) ASS 1×10^{-5} mol L ⁻¹ y c) ASS 1×10^{-6} mol L ⁻¹	43
Figura 9. Efecto del tiempo de agitación en la intensidad de fluorescencia del complejo Pb (II)-ASS.....	45
Figura 10. Fluorescencia de ácido sulfosalicílico 1×10^{-4} M, ácido sulfosalicílico-Pb (II) (concentración Pb (II) 100 mg L ⁻¹) y disolución de ácido sulfosalicílico-Pb (II) después de agitación con P4VPyC8.....	46
Figura 11. Espectros de fluorescencia de fase sólida de: a) P4VPyC8 con ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹ , b) P4VPyC8 con Pb (II)-ASS (concentración de Pb (II) 4 mg L ⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹) y c) P4VPyC8 con Pb (II)-ASS (concentración de Pb (II) 30 mg L ⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹). Para medir la fase sólida por fluorescencia se utilizó una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico y longitud de excitación de 248 nm.....	48
Figura 12. Efecto de la concentración de Cd (II) adicionado a soluciones de ASS de concentración a) 1×10^{-6} mol L ⁻¹ , b) 1×10^{-5} mol L ⁻¹ y c) 1×10^{-4} mol L ⁻¹	49
Figura 13. Efecto del tiempo de agitación en la intensidad de fluorescencia del complejo ácido sulfosalicílico- Cd (II).	51
Figura 14. Espectros de fluorescencia de fase sólida de: a) P4VPyC8 con ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹ . y b) P4VPyC8 con Cd (II)-ASS (concentración de Cd (II) 100 mg L ⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L ⁻¹). Para medir la fase sólida por fluorescencia se utilizó una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico y longitud de excitación de 248 nm.....	52
Figura 15. Espectros infrarrojos de a) P4VPy, b) P4VPyC8 y c) P4VPyC8-Cr (VI). .	53
Figura 16. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI).....	54
Figura 17. Imágenes SEM de a) P4VPyC8, c) P4VPyC8-Cr (VI) 100 mg L ⁻¹ , e) P4VPyC8-Cr (VI) 1000 mg L ⁻¹ y análisis EDS de b) P4VPyC8, d) P4VPyC8-Cr (VI) 100 mg L ⁻¹ y f) P4VPyC8-Cr (VI) 1000 mg L ⁻¹	57

Figura 18: Representación esquemática de propuesta de interacción matriz polimérica-Cr (VI).....	58
Figura 19. Imagen de AFM de una superficie de vidrio con P4VPyC8 1 mg L ⁻¹ depositado y Cr (VI) 100 mg L ⁻¹ preconcentrado.....	59
Figura 20. Imágenes de AFM y análisis estadístico de: a) perfil de tamaño de partículas, b) distribución de altura promedio de granos y c) del área seleccionada. ...	60
Figura 21: Espectro infrarrojo de a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo c) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con arsénico preconcentrado.	61
Figura 22. a) Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V), b) derivadas de pérdida de masa de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V).	62
Figura 23. Imágenes SEM de a) P4VPyC8, c) P4VPyC8-As (V) 100 mg L ⁻¹ , e) P4VPyC8-As (V) y rayos x respectivos.....	64
Figura 24. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-ASS-Pb (II).	65
Figura 25. Análisis EDS de P4VPyC8-complejo de Pb (II)-ASS.....	67
Figura 26. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-ASS-Cd (II).....	68
Figura 27. Análisis de rayos X de P4VPyC8-ASS-Cd (II).	69
Figura 28. Imagen de Microscopia Electrónica de Barrido. Ejemplo de puntos escogidos para el análisis elemental.....	70
Figura 29. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la optimización de preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 3-6.....	74
Figura 30. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 3-6.....	74
Figura 31. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 7-10.	77
Figura 32. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de Cr (VI) en el intervalo pH 7-10.....	77
Figura 33. Estudio de efecto de pH sobre la absorbancia utilizando un tiempo de agitación de 20 minutos.	78
Figura 34. Estudio de % de Remoción de Cr (VI) en función del tiempo a pH 8,5. ...	79
Figura 35. Especies de As según el pH.	82
Figura 36. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de As (V) en intervalo pH 3-6.	84
Figura 37 Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de As (V) en el intervalo pH 3-6.	84
Figura 38. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de As (V) en intervalo pH 7-10.	86
Figura 39. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de As (V) en el intervalo pH 7-10.	86
Figura 40. Estudio de efecto de pH sobre el % de Remoción de As (V).	87
Figura 41. Estudio de % de Remoción de As (V) en función del tiempo.	88
Figura 42. Gráfico de Pareto para la preconcentración del complejo Pb (II)-ASS.....	90
Figura 43. Gráfico de efectos principales para la preconcentración del complejo Pb	

(II)-ASS.....	91
Figura 44. Superficie de respuesta para preconcentración de Pb, variables pH y concentración de ligante.....	92
Figura 45. Gráfico de Pareto para la preconcentración del complejo Cd (II)-ASS.	94
Figura 46. Gráfico de efectos principales para la preconcentración del complejo Cd (II)-ASS en función de la intensidad de fluorescencia.....	95
Figura 47. Superficie de respuesta para preconcentración del complejo Cd (II)-ASS, variables pH y concentración de ligante.	96
Figura 48. Isotermas de adsorción de Cr (VI) a) Isoterma de adsorción, b) Isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich y d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	98
Figura 49. Isotermas de adsorción de As (V) a) Isoterma de adsorción, b) Isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich y d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich.....	100
Figura 50. Isotermas de adsorción: a) preconcentración de Cd (II)-ASS, b) Isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich y d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich. ..	102
Figura 51. Isotermas de adsorción: a) preconcentración de Pb (II)-ASS, b) isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich.	104
Figura 52. Espectros UV-vis de P4VPyC8-Cr (VI) a distintas concentraciones.	106
Figura 53. Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) en fase sólida.	107
Figura 54. Curva de calibración para la determinación de As (V) en fase sólida.	108
Figura 55. Fluorescencia de P4VPyC8 con cantidades crecientes de Cd (II) al estado de complejo.	109
Figura 56. Curva de calibración en fase sólida de Cd (II) al estado de complejo.....	110
Figura 57. Fluorescencia de P4VPyC8 con cantidades crecientes de Pb (II) al estado de complejo.	111
Figura 58. Curva de calibración en fase sólida de Pb (II) al estado de complejo.	111
Figura 59. Curva de adición estándar de As (V).	116
Figura 60. Diagrama de distribución del Cr (VI).	145
Figura 61. Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares. .	158
4. Espectrofotometría de Fluorescencia	161
Figura 62: Representación de estados singulete y triplete excitados.	162
Figura 63: Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente.	164

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Reactivos utilizados.....	23
Tabla 2. Equipos utilizados en la preconcentración y análisis de los metales estudiados.....	25
Tabla 3. Etapas de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI).....	55
Tabla 4. Etapas de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V).....	63
Tabla 5. Análisis elemental para Cr (VI), As (V), Pb (II) y Cd (II) por análisis de rayos X.....	71
Tabla 6. Valores de variables en estudio.	72
Tabla 7. Resultados de Absorbancia obtenidos.	73
Tabla 8. Valores de variables en estudio.	75
Tabla 9. Resultados de Absorbancia obtenidos.	76
Tabla 10. Valores de variables en estudio	82
Tabla 11. . Resultados de Intensidad de Fluorescencia obtenidos.....	83
Tabla 12. Valores de variables en estudio.	85
Tabla 13. Resultados de intensidad de fluorescencia obtenidos.	85
Tabla 14. Constantes de adsorción para preconcentración de Cr (VI).	99
Tabla 15. Constantes de adsorción para preconcentración de As (V).	101
Tabla 16. Constantes de adsorción para preconcentración de Cd (II)-ASS	103
Tabla 17. Constantes de adsorción para preconcentración de Pb (II)-ASS.....	105
Tabla 18. Parámetros analíticos del método de determinación en fase sólida de Cr (VI).....	107
Tabla 19. Parámetros analíticos del método de determinación en fase sólida de As (V).	108
Tabla 20. Parámetros analíticos de determinación en fase sólida de Cd (II) a estado de complejo.....	109
Tabla 21. Parámetros analíticos de determinación en fase sólida de Pb (II) al estado de complejo.....	112
Tabla 22. % de Recuperación obtenidos en ausencia y en presencia de interferentes.	113
Tabla 23: Parámetros Analíticos de As(V)	114
Tabla 24. Propiedades químicas del Cromo y Arsénico.....	142
Tabla 25. Propiedades químicas de Cadmio y Plomo	143

GLOSARIO

AFM: Microscopía de Fuerza atómica.

ASS: Ácido sulfosalicílico.

EDS: Espectroscopía de energía dispersiva.

DMTD: 2,5-dimercapto-1,3,4-tiodazol.

PAN: 1,2-piridilazo-2-naftol.

PPDOT: 1-fenil-1,2-propanodiona-2-oximetiosemicarbazona.

P4VPy: Poli (4-vinilpiridina).

P4VPyCn: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada

P4VPyC6: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de hexilo.

P4VPyC8: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

P4VPyC10: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de decilo.

P4VPyC8-Cr (VI): Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo con Cr (VI) preconcentrado.

P4VPyC8-As (V): Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo con As (V) preconcentrado.

P4VPyC8-Cd (II)-ASS: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con complejos de Cd (II) con ácido sulfosalicílico.

P4VPyC8-Pb (II)-ASS: Poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con complejos de Pb (II) con ácido sulfosalicílico.

RILES: Residuos Industriales Líquidos.

SEM: Microscopía electrónica de barrido.

SPA: 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina.

TGA: Análisis termogravimétrico.

TPTZ: 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina

RESUMEN

El gran desarrollo industrial del mundo ha ocasionado progreso económico para los países, pero también, debido al uso de sustancias contaminantes en los procesos industriales produce una gran cantidad de residuos, tanto sólidos como líquidos. Los residuos industriales líquidos provenientes de industrias que ocupan como materia prima metales contienen restos de estos, los cuales al ser descargados en los afluentes, según la concentración de estos, pueden causar daños a la salud humana si estas aguas llegan al consumo domiciliario. Los elementos traza que tienen mayor toxicidad en seres humanos son: los metales pesados tales como hierro, manganeso, aluminio, mercurio, cadmio y metaloides como el arsénico. Por esto cada país regula la concentración máxima que pueden descargar las industrias o que pueden contener los distintos cursos de agua.

El presente trabajo de Tesis Doctoral tiene como objetivo preconcentrar especies aniónicas de Cr (VI), As (V) y complejos aniónicos de Cd (II) y Pb (II) utilizando como fase sólida poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuros de alquilo. La preconcentración se basa en las interacciones electrostáticas entre la carga positiva de la fase sólida, causada por la cuaternización, y la carga negativa de las especies metálicas o del complejo metálico, y además, se incluye el desarrollo de un método de determinación de As (V) por medición directa de la matriz polimérica.

Para cumplir con el objetivo de la tesis fue necesario llevar a cabo ensayos previos de retención de cada uno de los metales en modalidad estática. La fase sólida que contiene

los analitos fue caracterizada mediante análisis termogravimétrico y espectroscopía de barrido electrónico con análisis elemental. Por otro lado, se estudiaron variables como pH de la disolución, concentración del analito y masa de la matriz polimérica. Se realizó la optimización de estas variables y se obtuvieron los parámetros analíticos; intervalo de determinación, límite de detección, límite de cuantificación y desviación estándar relativa para los analitos en estudio. Las técnicas de detección utilizadas fueron la espectrofotometría UV-vis y la espectrofotometría de fluorescencia. Se desarrolló el método de determinación de As (V) por medición directa en la matriz polimérica, se validó el método mediante adición estándar y por la comparación de los resultados obtenidos con los de un laboratorio acreditado. El método desarrollado puede ser utilizado como método de “screening” para muestras de agua que contengan As (V).

SUMMARY

The World growing industrial development favors economic progress of countries, but at the same time, due to the use of pollutants in industrial processes, produces a large amount of solid and liquid waste. The liquid industrial waste from industries that are discharges into natural water, contain metals waste, which according to its concentration can cause damage to human health if these waters reach the residential consumption. The most toxic metals to humans are heavy metals, such as iron, manganese, aluminum, mercury, cadmium and arsenic. For these reasons, each country regulates the maximum concentration of these metals that industries can download, or that may contain the different type of water.

The aim of this Doctoral Thesis is to preconcentrate anionic species of Cr (VI), As (V) and anionic complexes of Cd (II) and Pb (II) using as solid-phase poly(4-vinylpyridine) quaternized with alkyl bromides as solid phase, This preconcentration is based in electrostatic interactions between the positive charge of the solid phase caused by the quaternization and the negative charge of metal species or of the metal complex, and also is include the developed of a method for determination of As (V) by direct measurement of the polymeric matrix.

In order to obtain the objective of this thesis, it was necessary to carry out preliminary experiments using the static method to optimize the retention each of the metals. The solid phase containing the analytes were characterized by thermogravimetric

analysis and scanning electron spectroscopy with elemental analysis: On the other hand, variables such as pH of the solution, concentration of the analyte and the polymeric matrix mass were also studied. The following laboratory parameters were obtained: determining range, limit of detection, limit of quantification and relative standard deviation for the analytes under study. Detection techniques used were UV-vis spectrophotometry and fluorescence spectrophotometry. The determination method of As (V) was developed by direct measurement of the polymeric matrix; the method was validated by standard addition and by comparison with the results obtained in a certified laboratory. The developed method can be used as a "screening" method for water samples containing As (V).

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

El tema de la contaminación de las aguas tiene una gran importancia, en vista que las reservas de agua dulce en el mundo son más escasas que en la antigüedad, debido a la disminución de los glaciares, períodos de sequía y contaminación de las fuentes de agua dulce, llegando a ser el agua un bien estratégico para los países. Por este motivo la investigación en descontaminación de agua ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas, ya sea en la investigación de nuevos métodos de determinación de contaminantes de las aguas como en los métodos de descontaminación de agua. Una de las principales fuentes de contaminación de las aguas dulces son las descargas de residuos industriales líquidos (RILES), los cuáles contienen varios contaminantes dependiendo del área industrial. Entre dichos contaminantes se encuentran los metales pesados, los cuales presentan toxicidad para los seres vivos cuando su concentración alcanza ciertos valores, por esto es importante determinar su concentración en aguas de consumo para los seres vivos y siendo necesario remover los metales de estas aguas cuando esta concentración es mayor a los valores límites permitidos para su consumo.

1.2. Metales pesados

Los metales son uno de los contaminantes más comunes producidos por una gran variedad de industrias, entre ellos se encuentran los metales pesados. Metal pesado es un término que se aplica generalmente a los grupos de metales y metaloides con una densidad atómica mayor que 4 g cm^{-3} , ó 5 veces más denso que el agua (Huton y Symon, 1986;

Battarbee et al., 1988; Nriagu y Pacyna 1988; Nriagu, 1989; Garbarino et al., 1995; Hawkes, 1997) y que son componentes naturales de la corteza terrestre. Para los seres vivos los metales pesados incluso en concentraciones bajas pueden provocar una grave intoxicación (Lenntech, 2004).

Algunos metales actúan como nutrientes esenciales, es decir, los metales pueden ser esenciales o beneficiosos para los organismos. De acuerdo a Mertz "Un metal se considera esencial para un organismo cuando la reducción de su exposición por debajo de cierto límite da como resultado una reducción de una función fisiológica importante, o cuando el elemento es una parte integral de una estructura orgánica que desempeña una función vital en el organismo" (Mertz, 1998). Sin embargo, muchos metales pesados, tanto elementos como sus compuestos son tóxicos, y además pueden ser objeto de biomagnificación, (Viessman y Hammer, 1993; Gardea-Torresday et al., 1996), es decir, que aun cuando se encuentren en cantidades bajas e indetectables, la recalcitrancia y persistencia de los metales pesados en cuerpos de agua, implica que a través de procesos naturales su concentración puede llegar a ser tan elevada que comience a ser tóxica.

1.3. Toxicidad de los metales pesados

Las formas más tóxicas de los metales pesados en las especies iónicas son los estados de oxidación más estables por ejemplo, Cd (II), Pb (II), Hg (II), Ag (II) y As (III), Cr (VI), los cuales pueden reaccionar con las bio-moléculas del cuerpo formando compuesto biotóxicos muy estables, los cuales son muy difíciles de disociar (Duruibe et al., 2007).

Fairbrother et al. reportaron aspectos fundamentales de los metales, siendo: (i) los metales se encuentran en forma natural en el ambiente, (ii) están mezclados o son introducidos como mezclas, (iii) pueden ser esenciales para los organismos, (iv) su destino y los efectos que producen se ven influidos por su química ambiental, y (v) cada uno de ellos tiene un específico modo de acción tóxico que depende de las propiedades del metal, por ejemplo la especiación, y del organismo expuesto (Fairbrother et al., 2007).

La especiación se define como la "distribución de las especies (del elemento) en una determinada muestra o matriz" (Templeton et al., 2000). La especiación en sí está regulada por la química ambiental del metal y la del medio ambiente circundante, ya que está influenciado por parámetros como el pH, potencial redox, la presencia de ligandos, el contenido de materia orgánica e incluso la carga total del metal (Sauve et al., 2003). La especiación determina el lugar de acomodo de los metales (Diamond et al., 1992), así como, el comportamiento toxicológico de ello en los suelos (Bhavsar et al., 2008; Sauve, 2002) y/o en la fase acuosa (Bhavsar et al., 2004; Diamond et al., 2010:). Por ejemplo: (i) en fase acuosa la ingestión aguda de grandes cantidades de Cr(VI) produce necrosis hepática, necrosis tubular aguda e insuficiencia renal (Baral et al., 2002), y en el caso del arsénico puede causar dolores de estómago, náuseas, vómitos o diarreas, que pueden llevar a un "shock" o incluso la muerte (Mondal et al., 2006) y (ii) la exposición al arsénico durante semanas o meses puede producir efectos gastrointestinales como diarrea y calambres; efectos hematológicos como anemia y leucemia.

1.4. Fuentes de contaminación por metales en aguas

La concentración natural de los metales en el medio ambiente se ha incrementado con el tiempo por las actividades humanas (Hellweg et al., 2005) mediante el vertido de los residuos industriales y por las emisiones antropogénicas de metales pesados a la atmósfera que terminan en las aguas.

Algunas de las actuales fuentes de contaminación de metales pesados son:

(i) El sector de la gestión de residuos que incluye el reciclaje de chatarra, residuos de depósitos en vertederos, incineración e incluso de compostaje, (ii) procesos de tratamiento de superficies con elementos tales como Cu, Zn, Ni y Cr, así como productos industriales que son eliminados como residuos, y (iii) efluentes domésticos, aguas residuales, efluentes de negocios, la deposición atmosférica, y emisiones relacionadas con el tráfico (gases de los vehículos, restos de frenos, neumáticos, desgaste de asfalto, gasolina, fuga de aceite, etc) son transportadas por las aguas pluviales a la red de alcantarillado (Alloway et al., 2013, Cheng et al., 2003).

1.5. Normativas

Durante los últimos 25 años la determinación de iones metálicos en medios acuosos ha recibido una gran atención debido al gran impacto ambiental que producen estos iones metálicos en las aguas. Debido a esto, numerosos países han desarrollado normativas para limitar la concentración de los iones metálicos en los diversos tipos de agua. En nuestro país está regulada la cantidad máxima de contaminantes en los residuos industriales líquidos que se pueden emitir a las aguas marinas y continentales superficiales (D.S. N°90

MINSEGPRES 2000), sistemas de alcantarillado (D.S. N°609 MOP 1998) y aguas subterráneas (D.S. N°46 MINSEGPRES 2002). Entre los contaminantes regulados se encuentran metales tales como: aluminio, arsénico, boro, cadmio, cianuro, cobre, cromo, manganeso, mercurio, níquel, plomo y zinc.

Para cumplir con las normativas de los distintos países es necesario determinar la concentración de los metales en las aguas, y si la concentración es mayor a la norma es necesario disminuir su concentración, para esto se utilizan diversos métodos de remoción de estos metales entre ellos se encuentran: precipitación, coagulación-floculación, osmosis inversa, adsorción e intercambio iónico (Ge et al., 2014).

1.6. Determinación de metales en aguas

1.6.1. Métodos de detección

En bibliografía se pueden encontrar variadas técnicas de determinación de metales en diversas matrices, entre ellas espectroscopía de plasma inductivamente acoplado (Sorbo et al., 2014), voltametría (Tang et al., 2014), espectroscopía de fluorescencia de rayos X (West et al., 2014), y espectroscopía de absorción atómica electrotérmica (Fazelirad et al., 2014). En la actualidad, la técnica más reportada en la literatura para este tipo de determinaciones es la espectroscopía de plasma inductivamente acoplado (ICP) con distintos detectores, entre ellos espectrometría de emisión óptica (Biro et al., 2014), de masas (Su et al., 2014) y de emisión atómica (Qu et al., 2014). La técnica ICP, también se ha utilizado acoplada con cromatografía líquida (Jablonska-Czapla et al., 2014) para efectuar la

detección después de la separación de los analitos. Esta técnica tiene un alto costo asociado al equipamiento y a la implementación, lo que limita su uso. En este contexto, se hace necesario el desarrollo de métodos alternativos que sean simples, de bajo costo y con límites de detección cercanos a las técnicas anteriormente mencionadas.

1.6.2. Preconcentración

Debido a la baja sensibilidad y/o selectividad de algunos métodos para la determinación de metales, se hace necesario etapas de preconcentración y separación, previas a la medición instrumental.

La preconcentración es un proceso que consiste en aumentar la proporción de la cantidad del elemento de interés mediante la transferencia desde la fase líquida a una fase sólida, incrementando su concentración y además separando el elemento de interés de los interferentes, en consecuencia, se mejora el límite de detección y se aumenta la exactitud de los resultados. Un gran número de técnicas de preconcentración y separación han sido reportadas en literatura para la determinación de metales, entre ellas coprecipitación (Tuzen et al., 2009), extracción líquido-líquido (Farajzadeh et al., 2009), extracción "cloud point" (Ghaedi et al., 2009) y extracción en fase sólida (Pourjavid et al., 2014). Algunas de ellas tienen ventajas sobre otras, por ejemplo: la coprecipitación tiene como desventaja el ser un proceso lento y en algunos ocasiones las muestras necesitan un tiempo largo para obtener la coprecipitación completa, la extracción líquido-líquido produce grandes cantidades de desechos de solventes orgánicos potencialmente tóxicos, la extracción "cloud point" ofrece ventajas sobre la extracción líquido-líquido como altos factores de extracción y

preconcentración además de baja toxicidad (Korn et al., 2006). Entre los métodos de preconcentración cabe destacar la extracción en fase sólida como uno de los más efectivos, debido a su simplicidad, rapidez, menor uso de disolventes, bajo efecto matriz y capacidad para alcanzar un alto factor de concentración (Baytak et al., 2006; Kara et al., 2009 y Ahmed et al., 2014). Ejemplo del uso de estas técnicas es la preconcentración de Pb y Cd utilizando extracción “cloud point” y su determinación por espectroscopía de absorción atómica de llama, los límites de detección para Pb (II) y Cd (II) obtenidos en este estudio son 4,5 y 0,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Silva et al., 2009). Otro ejemplo es la utilización de extracción en fase sólida como preconcentración para la determinación de Pb (II) y Cd (II) en muestras ambientales utilizando poliuretano con 2-(6-metil-2-benzotiasolilaso) como fase sólida, los límites de detección obtenidos para estos metales son 0,80 y 3,75 $\mu\text{g L}^{-1}$ respectivamente (Tuzen et al., 2005). Además se eligieron para este estudio las especies catiónicas de Cd (II) y Pb (II). Para su retención es necesario la formación de complejos aniónicos por medio de ligandos, de modo de poder llevar a cabo el intercambio aniónico. La estructura de los complejos metálicos aniónicos influirá en cómo es adsorbido el complejo por la matriz polimérica, la estructura de éstos dependen de los ligantes con que se acompleje el metal. El Cd (II) tiende a formar complejos tetraédricos y octaédricos y el Pb (II) tiende a formar complejos bipirámide trigonal, entre otros. Ejemplo de esto es la formación de complejos de Cd (II) y Pb (II) con aspirina, el complejo de $[\text{Cd}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ presentó una geometría de coordinación tetraédrica distorsionada. Para el caso del complejo $[\text{Pb}(\text{asp})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ presentó una geometría de bipirámide trigonal distorsionada en su plano ecuatorial (Vasquez H, 2009).

Los ligantes polidentados tienen mayor tendencia a formar complejos que los homólogos monodentados. Uno de los agentes quelantes de importancia industrial es el EDTA que forma complejos aniónicos, sin embargo, los complejos son incoloros o poco coloreados. Por lo tanto, en la elección de ligandos adecuados para la retención de los metales a estudiar hay que tener en consideración que las transiciones electrónicas $\pi \rightarrow \pi^*$, entre otras, tienen asociadas absorptividades molares altas, lo que es fundamental para la medición por espectrofotometría UV-visible. También se puede utilizar el criterio ácido base de Pearson, según este criterio son ácidos duros los cationes de pequeño tamaño y alta carga, y ácidos blandos son las especies químicas de gran tamaño, pequeña o nula carga, y alta polarizabilidad. Las bases duras son aniones poco polarizables, difíciles de oxidar y las bases blandas poseen una alta polarizabilidad, baja electronegatividad, son fácilmente oxidables y poseen orbitales internos desocupados. Las especies duras tienden a combinarse entre sí. La interacción duro-duro o blando-blando conduce a especies más estables que las resultantes de interacciones duro-blando o blando-duro. Cd (II) y Pb (II) son ácidos blandos por lo tanto tenderán a enlazarse con bases blandas.

Los ligandos adecuados para la formación de complejos pueden ser 2-5-dimercapto-1,3,4-tiodazol (DMTD), 2-mercaptobenzoimidazol, 1-fenil-1,2-propanodiona-2-oximetiosemicarbazona (PPDOT) y 5-(4-sulfofenilazo)-8-aminoquinolina (SPA), estos han sido utilizado como complejantes en la determinación espectrofotométricas de diferentes iones metálicos. Así, el DMTD actúa como complejante en el método para la determinación espectrofotométrica de Cu (II) (Ahmed et al., 2002) y Pb (II) (Ahmed et al., 2001). Por otra parte, SPA también forma complejo con Cu (II), el cual posteriormente fue retenido por una resina de intercambio aniónico y leído directamente en la fase sólida, la conducta

espectral del complejo retenido, hizo posible la determinación de Cu (II) en presencia de Au (III) y Ag (I) (Toral et al., 2007). También han sido utilizados en un sistema de inyección en flujo para la determinación espectrofotométrica de Au (III) mediante la formación de complejos con el metal antes mencionado y su reacción con bromuro de cetiltrimetilamonio (Zuotao et al., 1999).

Considerando la propiedades físico-químicas de los analitos en estudios y la estructura de los ligantes se podría esperar que Cd (II) y Pb (II) también formen complejo con dicho ligante, lo cual queda corroborado con las relaciones molares de interferencia Pb(II)/Cu(II) y Cd(II)/Cu(II) de 2.2 y 7.9, respectivamente (Toral et al., 2007).

1.6.3. Fases sólidas

1.6.3.1. Fases sólidas en preconcentración

Entre los materiales utilizados en la extracción en fase sólida se encuentran las resinas de intercambio iónico, cuya ventaja es la posibilidad de cambiar el estado de ionización de la resina variando el pH. Comúnmente, la extracción en fase sólida es aplicada en análisis por inyección en flujo (FIA - Flow Injection Analysis) utilizando resinas quelantes y resinas de intercambio iónico, conectados "on-line" al detector (Gonzalvez et al., 2009). Esta técnica de análisis requiere que el sistema sea reversible y entre sus ventajas se incluyen simplicidad, alta eficiencia, bajo consumo de muestra y reactivos, entre otras (Jia et al., 2008). Ejemplo del uso de resinas en preconcentración es la determinación de bajas concentraciones de Cu (II) en muestras de agua, utilizando un sistema de inyección de flujo

acoplado a extracción en fase sólida utilizando como detector espectrofotometría de absorción atómica, este estudio fue realizado por Cassella y col (Cassella et al., 2005). Para preconcentrar Cu (II) se utilizaron una mini columna de resina de estireno-divinilbenceno funcionalizada con (S)-2-[hidroxi-bis-(4-vinil-fenil)-metil]-pirrolidona-1-ácido carboxílico etil ester. Ésta resina presenta grupos quelantes con átomos con pares libres de electrones como nitrógeno y oxígeno que son los que interactúan con Cu (II). Los iones de Cu (II) retenidos son posteriormente eluidos con HCl y dirigidos hacia el detector. La capacidad de retención de Cu (II) en la resina funcionalizada fue de 21 mg de Cu (II)/ g de resina (Cassella et al., 2005).

Un ejemplo de estudios de nuevos materiales para la retención de metales con propósitos analíticos es el realizado con compósitos de organociclofosfacenos-sílica. Se estudió la síntesis y caracterización de los compósitos y la posibilidad de retención de complejos metálicos de Fe (III), Co (II), Zn (II), Pb (II), Cd (II), Hg (II), y Ni (II) con 2,4,6-tripiridil-1,3,5-triazina (TPTZ) y 1,2-piridilazo-2-naftol (PAN) como ligandos, encontrando que los compósitos que contienen grupos nitrilos son capaces de retener complejos metálicos a niveles traza por medio de una asociación cooperativa entre los grupos nitrilos de los fosfacenos y el anillo piridínico de los complejos metal-TPTZ y metal-PAN. Debido a estos resultados los compósitos podrían ser utilizados para propósitos analíticos (Barbosa et al., 2005).

1.6.3.2. Fases sólidas en remoción

No solo en la preconcentración se utiliza el intercambio iónico y las resinas de intercambio iónico, también se utilizan en variadas aplicaciones: desarrollo de membranas,

ablandamiento de aguas, desionización, separaciones bioquímicas, recuperación, purificación y análisis, tratamientos de aguas y catálisis (Kunin et al., 1954). El intercambio iónico es un proceso mediante el cual los iones de una sustancia se concentran en una superficie como resultado de la atracción electrostática en los lugares cargados de la superficie. La técnica de intercambio iónico utiliza diferentes productos naturales y sintéticos que muestran propiedades de intercambio. Dentro de los productos sintéticos, las resinas orgánicas son las más importantes como intercambiadores iónicos, entre ellas existen resinas de intercambio catiónico y aniónico que intercambian cationes y aniones, respectivamente. Las principales ventajas de utilizar estas resinas son su alta estabilidad química y mecánica, alta capacidad y velocidad de intercambio iónico y alta selectividad. Ejemplo de esto último es la utilización de poli (4-vinilpiridina) entrecruzada con divinilbenceno para el estudio de las propiedades de retención de Cu (II), Cd (II), Zn (II), Hg (II), Pb (II), Cr (III) y U (VI) en soluciones acuosas en un rango de pH 1 a 5 por método "batch". Se encontraron mayores retenciones de Hg (II) a pH 1 y 2 en comparación con la remoción de los demás metales. A pH ácido la poli (4-vinilpiridina) actúa como resina de intercambio iónico por medio de la generación de una carga positiva en el anillo piridínico debido a que el par libre de electrones del nitrógeno del anillo forma un enlace con el protón de la solución ácida, de esta forma la poli (4-vinilpiridina) protonada intercambia el contraión con el complejo aniónico del metal con cloruros o nitratos. Además, al utilizar mezclas binarias de Hg (II) y otro metal estudiado a pH 2, se obtuvo una retención selectiva de Hg (II) (Rivas et al., 1999).

Otra ventaja de la utilización de resinas de intercambio iónico es la posibilidad de seleccionar el grupo ligando a ser enlazado y el grado de entrecruzamiento. Estas resinas de

intercambio iónico son generalmente preparadas a partir de polímeros sintéticos. Los polímeros de estireno son los más utilizados como precursores de copolímeros para la obtención de intercambiadores iónicos con diferentes funcionalidades y morfologías. Polímeros funcionales entrecruzados conteniendo grupos amino primarios son también de gran interés debido a su alta reactividad (Pehlivan et al., 2009).

La remoción de iones metálicos por polímeros funcionalizados, es una importante opción en el tratamiento de residuos líquidos. Polietileneimina, polivinilpiridina, compósitos de polianilina y poliestireno, fibras de poliacrilonitrilo son utilizadas para la remoción de iones metálicos en soluciones acuosas (Kumar et al., 2007). Se ha encontrado en literatura estudios de retención de metales utilizando homopolímeros y copolímeros conteniendo 4-vinilpiridina como unidad monomérica. En estas matrices la unidad monomérica 4-vinilpiridina actúa como grupo quelante o de intercambio iónico. A modo de ejemplo cabe mencionar la utilización de copolímero 4-vinilpiridina-divinilbenceno en soluciones ácidas en columnas para la retención de complejos aniónicos de cloruro férrico en soluciones acuosas ácidas (Malik et al., 2002). También se ha utilizado monómeros de 4vinilpiridina y 2-hidroxi etil metacrilato en fibras de poli (etilenotereftalato) para la remoción de Cr (VI), Cu (II) y Cd (II) por medio de procedimiento “batch”, utilizando soluciones buffer para ajustar el pH en un rango de 1 a 8, encontrando que a pH 3 se produce la formación de cargas positivas en el anillo piridínico de la 4-vinilpiridina y en el alcohol de 2-hidroxi etil metacrilato por el pH ácido de la solución amortiguadora, por medio de interacciones electrostáticas de las cargas positivas con los aniones de Cr (VI) se remueve selectivamente Cr (VI) en relación a Cu (II) y Cd (II) (Yigitoglu et al., 2009).



Rivas y col. estudiaron las propiedades de retención de iones metálicos de Cu (II), Pb (II), Cd (II) y Ni (II) en solución por resina de poli (4-vinilpiridina) entrecruzada con divinilbenceno y resina de poli (ácido acrílico) a diferentes pH, concentración y salinidad, encontrando que las resinas de poli (4-vinilpiridina) tienen una alta capacidad de retención de un 89% para Cd (II) a pH 8,0; en cambio la resina de poli (ácido acrílico) tienen una capacidad de retención de 88% para Cd (II) y de 87% para Cu (II). La capacidad de retención está dada por el par libre de electrones del átomo de nitrógeno del anillo piridínico de la poli (4-vinilpiridina) y por los grupos carboxilatos presentes en la resina de poli (ácido acrílico) (Rivas et al., 2004).

En el uso de resinas de intercambio aniónicas para la remoción de iones de metales pesados, se han utilizado agentes quelantes como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido dietilen triamino pentaacético (DTPA), o ácido nitrilotriacético (NTA). En literatura se ha encontrado la utilización de ácido iminodisuccínico (IDS) como agente quelante para el estudio de remoción de iones de metales pesados de Cu (II), Co (II), Ni (II) y Fe (III) por medio de tres resinas de intercambio aniónico con grupos funcionales amonio cuaternario, Lewatit MonoPlus M 500, Lewatit MonoPlus M 600 y Lewatit MonoPlus MP 500. El agente quelante interacciona con los iones de metales pesados formando un complejo de tipo aniónico el cual por intercambio iónico con el contraión de las resinas produce la remoción del metal. En el estudio se obtuvieron resultados particularmente efectivos utilizando los complejos con IDS y una resina aniónica Lewatit MonoPlus M 500 (Kolodyńska et al., 2009).

Otra forma de remover metales es la utilización de hidrogeles. Un hidrogel se define como una red tridimensional de polímeros hidrofílicos, pudiendo formar redes flexibles constituidas por cadenas entrecruzadas. La propiedad más importante que presentan los hidrogeles es su grado de hinchamiento, además de su capacidad de adsorción y permeabilidad para disolver diferentes solutos, entre otras (Ortiz et al., 2006). Debido a la habilidad de cambiar forma y volumen en respuesta a un estímulo externo, los hidrogeles han sido estudiados para su aplicación en diferentes áreas, tales como biología y medio ambiente (Ortiz et al., 2006 y Gascue et al., 2008). Barakat y col. estudiaron la utilización de un hidrogel de cloruro de poli (3-acrilamidapropil) trimetilamonio para la remoción de As (V) en un rango de pH de 3 a 9 por medio de interacciones electrostáticas entre la carga positiva del grupo trimetilamonio con los aniones de As (V), obteniendo una dependencia de remoción de As (V) con el pH, el cual a medida que se incrementa, la remoción de As (V) también aumenta, los autores atribuyen esta dependencia a los valores de las constantes de ionización del As (V), ellos obtuvieron una máxima remoción de un 99,7% a pH 9, donde el As (V) se encuentra mayoritariamente como HAsO_4^{2-} (Barakat et al., 2008). Chauhan y col. sintetizaron dos series de hidrogeles de comónómeros de acrilamida y 2-hidroxi etil metacrilato a diferentes concentraciones y utilizando dos agentes entrecruzantes para estudiar su uso en la remoción de metales tales como Fe (II), Cu (II) y Cr (VI). Los hidrogeles sintetizados tienen grupos carboxilatos y aminos como grupos funcionales, los cuales actúan por medio de interacciones electrostáticas y por quelación respectivamente en la remoción de los metales obteniéndose un orden de remoción de Fe (II) > Cu (II) > Cr (VI) (Chauhan et al., 2009).

Sobre la base de lo expuesto, es necesario disponer de métodos de determinación de metales que sean simples, de bajo costo de instrumentación y que cumplan las condiciones de calidad analítica para que puedan ser empleados en laboratorio de control.

En este contexto, el aporte de la presente tesis se centra en el desarrollo de una nueva metodología analítica basada en la retención de metales por la interacción de la carga positiva de poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con la carga negativa de especies metálicas o con la carga negativa de complejos metálicos, utilizando una técnica de determinación sencilla y de bajo costo instrumental como es la espectrofotometría UV-vis y espectrofotometría de fluorescencia.

1.7 HIPÓTESIS

1.7.1 Hipótesis General

Debido a las interacciones de la carga negativa de especies de metaloides o complejos de iones metálicos con poli (4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizadas cargada positivamente, se vería favorecida la preconcentración de estas especies sobre fase sólida, lo que permitiría desarrollar métodos analíticos para la determinación de metales o metaloides.

1.7.2 Hipótesis Derivadas

- A pH óptimo, la preconcentración de especies de Cr (VI), As (III), As (V) y complejos aniónicos de Cd (II) y Pb (II) por poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuros de alquilo (P4VPyCn), podría darse por interacciones electrostáticas entre la carga positiva de P4VPyCn y las cargas negativas de las especies y complejos antes mencionados.
- Debido a que en un peso molecular mayor hay un mayor número de unidades monoméricas de P4VPyCn y con ello un mayor número de sitios activos, existiría una influencia del peso molecular en la preconcentración de especies y complejos metálicos aniónicos. Se espera que a mayor peso molecular de P4VPyCn mayor sea la retención de metales.
- El carácter hidrofóbico de la cadena lateral deja más disponible el sitio de unión

hidrofílico para la preconcentración de especies y complejos metálicos aniónicos. Existiría una influencia del carácter hidrofóbico en la preconcentración de metales y se espera que la preconcentración de especies y complejos aniónicos de metales sea mayor mientras mayor sea el carácter hidrofóbico dado por la cadena lateral.

- La elección de un pH adecuado de soluciones de Cr (VI), As (III) y As (V) podría permitir la preconcentración de las especies aniónicas con poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada, pudiendo ser utilizado el sistema para el desarrollo de métodos analíticos de determinación de estos metales.
- La elección de un ligante selectivo y/o específico que permita la formación de complejos aniónicos con Cd (II) y Pb (II) para que interactúen con poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada para la realización de preconcentración, permitiría desarrollar métodos analíticos que sean sensibles y selectivos.

1.8 OBJETIVOS

1.8.1 Objetivo General

Esta tesis tiene como objetivo general optimizar las condiciones de preconcentración de Cr (VI), As (V) y de Cd (II) y Pb (II) al estado de complejo aniónico mediante la retención por interacciones electrostáticas con poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuros de alquilo, obtener los parámetros analíticos y desarrollar un método de determinación por medición directa de la fase sólida con As (V).

1.8.2 Objetivos Específicos

- Cuaternizar poli (4-vinilpiridina) de pesos moleculares $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹ con bromuros de hexilo, octilo y decilo.
- Estudiar la influencia del peso molecular y la naturaleza de la cadena lateral del polielectrolito en la retención de especies aniónicas de Cr (VI), As (III) y As (V).
- Optimizar las variables de retención (masa de P4VPyCn, pH, tiempo de agitación) de especies aniónicas de Cr (VI), As (III) y As (V) mediante diseño experimental multifactorial.
- Realizar isotermas de adsorción para la retención de especies aniónicas de Cr (VI), As (III) y As (V).

- Optimizar la formación de complejos aniónicos de metales de Cd (II) y Pb (II) (masa de P4VPyCn, pH, tiempo de agitación) mediante diseño experimental multifactorial.
- Realizar isotermas de adsorción para la retención de metales al estado de complejo aniónico.
- Caracterizar la fase sólida conteniendo metal mediante espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de barrido.
- Determinar parámetros analíticos tales como: límite de detección, límite de cuantificación, intervalo de determinación, reproducibilidad, sensibilidad, selectividad y exactitud del método analítico de determinación de As (V).
- Estudiar la aplicación analítica de la matriz polimérica por espectrofotometría en fase sólida en "batch" para As (V)
- Validación del método mediante comparación con los resultados obtenidos por un laboratorio certificado.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

A continuación se listan los reactivos y disolventes utilizados así como los instrumentos y equipos usados para la determinación de los metales en fase sólida y la caracterización de ellos. Todos los reactivos son de grado analítico.

2.1. Reactivos

Los reactivos utilizados se presentan a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1. Reactivos utilizados.

Reactivo	Pureza (%)	Proveedor
- Acetato de etilo	-	Aldrich
- Ácido clorhídrico	37	Aldrich
- Ácido sulfosalicílico	-	Aldrich
- Bromuro de hexilo	98.5	Sigma-Aldrich
- Bromuro de octilo	99	Sigma-Aldrich
- Bromuro de decilo	98	Sigma-Aldrich
- Cloroformo	98	Sigma-Aldrich
- Arseniato de sodio	99	Sigma-Aldrich
- Dicromato de potasio	98	Sigma-Aldrich
- Nitrato de cadmio	99.99	Indura
- Nitrato de Plomo	99.0	Merck
- Hidróxido de sodio (pellets)	99.9	Merck
- Permanganato de Potasio	99.9	Merck
- Rhodamina B	99.5	Merck

2.2 .Material

- Cubetas de cuarzo de 1 mm y 10 mm de paso óptico.
- Cubeta de cuarzo para fluorescencia de 2 mm de paso óptico
- Material de vidrio (vasos, matraces, pipetas, etc.)
- Micropipetas de 0,5-10 μL , 10-100 μL , 100-1000 μL .
- Mortero de porcelana
- Barras magnéticas

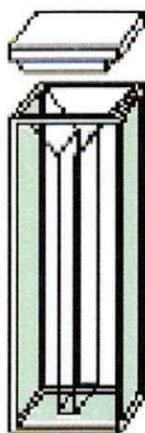


Figura 1. Cubeta de cuarzo para fluorescencia de 2 mm de paso óptico

2.3. Instrumentos y aparatos

Además de las instalaciones generales del laboratorio (campanas extractoras, estufas de vacío etc.), los equipos utilizados se presentan en la Tabla 2:

Tabla 2. Equipos utilizados en la preconcentración y análisis de los metales estudiados.

Instrumentos y/o aparatos	Marca	Modelo
Balanza analítica	SARTORIUS	R200D
Agitador magnético	BIBBY STERILIN	CB162
Estufa de secado	Shel Lab	1410-2E
Espectrofotómetro UV-vis	Shimadzu	UV-1603
Espectrómetro de fluorescencia	HITACHI	F-2700
Espectrómetro infrarrojo	Broker	VECTOR 22 FTIR
Microscopio Electrónico de Barrido	LEO	1420VP
Termogravimetría	Mettler Toledo	TGA/SDTA851 ^e
Liofilizador	ILSHIN	TFD5505
Sistema purificador de agua	Milli-Q	Ultra-Pure Water System

2.4. Preparación de disoluciones

Los metales estudiados; Cromo, Arsénico, Cadmio y Plomo fueron suministrados en forma de sales. Las disoluciones “stock” fueron preparadas a 1000 mg L⁻¹ y conservadas en frío a 4°C permaneciendo estables durante tres semanas. Las disoluciones de trabajo fueron preparadas diariamente por dilución de las disoluciones “stock” con agua desionizada.

2.5. Procedimientos

La metodología empleada para el desarrollo, optimización y validación de cada uno de los métodos analíticos de determinación de metales por medición directa de la fase sólida fue similar en todos los metales. Por este motivo, a continuación se realizará una descripción general de cada una de las etapas seguidas para llevar a cabo los objetivos de esta tesis.

2.5.1. Cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuros de alquilo

La cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuros de alquilo fue realizada mediante previa solubilización de poli (4-vinilpiridina) de peso molecular $6,0 \times 10^4$ g mol⁻¹ en cloroformo anhidro y posterior adición de una cantidad estequiométrica del bromuro de

alquilo respectivo. La mezcla se puso a reflujó a 60°C y el tiempo de reacción fue controlado mediante espectroscopía infrarroja. Aproximadamente el tiempo de reacción fue de 400 horas (16 días y medio). Luego de transcurrido el tiempo de reacción, la mezcla resultante fue sometida a precipitación con acetato de etilo y al precipitado se eliminó el resto de solvente mediante la utilización de una estufa de vacío con trampa de nitrógeno líquido. Al sólido obtenido se realizaron espectros infrarrojos para verificar que la cuaternización haya sido completada en un 100%. Se realizó el mismo procedimiento para la cuaternización de poli(4-vinilpiridina) de peso molecular $1,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$.

2.5.2. Ensayos preliminares

Para desarrollar los métodos de análisis de determinación de metales por medición directa de la fase sólida fue necesario comprobar inicialmente la preconcentración de los metales Cr (VI), As (III), As (V), Cd (II) y Pb (II) en la fase sólida tanto para el estudio de los intervalos de concentración, en los cuales la preconcentración es posible, como en el estudio de los efectos de variables tales como pH, tiempo de agitación y la formación de complejos aniónicos con Cd (II) y Pb (II) para su posterior preconcentración por la fase sólida. Los resultados obtenidos en estos estudios fueron aplicados en la medición directa de la fase sólida con preconcentración de los analitos.

2.5.2.1. Cromo (VI)

Para los ensayos previos de preconcentración de Cr (VI) se utilizó espectrofotometría UV-vis, dado que las soluciones de Cr (VI) son coloreadas, permitiendo monitorear la preconcentración del metal en estudio según la desaparición del color y

registrarlo por medio de espectrofotometría UV-vis. Se realizaron ensayos en un intervalo de concentraciones entre 1×10^{-4} mol L⁻¹ y 1×10^{-2} mol L⁻¹ y pH 9, mediante método estático, el cual consiste en adicionar disolución de metal en estudio junto con una cantidad determinada de la matriz polimérica cuaternizada (0,20 g), posteriormente se agitó la disolución con la matriz polimérica por un tiempo determinado. Después se procede a analizar la fase acuosa para determinar la cantidad de metal preconcentrado.

2.5.2.2. Arsénico (III) y (V)

Para la retención de As (III) y As (V) se procedió a oxidar el As (III) a As (V) para su preconcentración, utilizando peróxido de hidrógeno. Para los ensayos previos se utilizó un método de determinación de As (V) basado en la interacción de este con Rodamina B, con el objeto de determinar mediante la medición de la fase acuosa si la matriz polimérica preconcentra As (V). Se utilizó el mismo método estático utilizado con Cr (VI).

2.5.2.3. Cadmio (II) y Plomo (II)

Para realizar los ensayos previos de preconcentración de Cd (II) y Pb (II) fue necesario formar complejos aniónicos de estos metales para ser preconcentrados mediante la interacción con la carga positiva de la matriz polimérica. Como agente complejante se utilizó ácido sulfosalicílico (ASS) el cual presenta tres grupos funcionales que pueden actuar como puntos de unión a los metales según el pH de la disolución.

La formación de complejos fue estudiada por fluorescencia. Para esto fue necesario realizar mediciones de fluorescencia del agente complejante adicionando cantidades

crecientes de metal. La mayor variación de la fluorescencia del agente complejante ante la adición de metal nos indicaría la formación de complejos.

La preconcentración de los complejos formados por la matriz polimérica también fue estudiada por fluorescencia. Para los ensayos previos se utilizaron distintas soluciones las cuales fueron preparadas con agua desionizada.

2.5.3. Caracterización de poli (4-vinilpiridina) N-alkil cuaternizada con metal preconcentrado

La caracterización de la matriz polimérica se realizó mediante:

(i) Espectroscopía infrarroja

Se utilizó pastillas de KBr agregando 2 mg de muestra en 100 mg de KBr. Los espectros fueron tomados en un intervalo de 4000-200 cm^{-1} .

(ii) Análisis termogravimétricos (TGA)

Los resultados se obtuvieron calentando la muestra sólida de 0 a 900°C, con una rampa de calor de 25°C min^{-1} y un caudal de 50 mL min^{-1} , bajo atmósfera de nitrógeno.

(iii) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las muestras fueron bañadas con una película oro-paladio y se utilizó el software Anamaker con el fin de generar las imágenes espectroscópicas.

2.5.4. Optimización de la preconcentración de metales en estudio

Para cada analito estudiado, Cr (VI), As (III) y As (V) y complejos aniónicos de Cd (II) y Pb (II), se realizó un estudio de optimización de variables de retención. Las variables

estudios son pH de la disolución metálica y tiempos de agitación. Se eligieron intervalos de pH en el cuál, a la concentración estudiada, la especie predominante sea solo una. Para este estudio de optimización se utilizó el software STATGRAPHICS para realizar un diseño experimental “screening” de tipo factorial 2^2 con variables tiempo de agitación y pH para Cr (VI) y As (V) y 2^4 al cual se le añade la variable concentración de ligante y masa de matriz polimérica. El diseño del “screening” contempla además 2 puntos centrales y tres réplicas.

2.5.5. Isotermas de adsorción

Los resultados de retención obtenidos se evaluaron mediante los siguientes modelos: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich. Los estudios de adsorción se realizaron mediante la preconcentración de soluciones de distinta concentración de metal utilizando las variables optimizadas de pH y tiempo de agitación.

2.5.6. Curvas de calibración por medición directa de matriz polimérica

Una vez obtenidas las variables de retención y pH se realizaron las curvas de calibración de determinación de metales por medición directa de la fase sólida. Las curvas de calibración se realizaron mediante el método estático utilizando 0,20 g de fase sólida y tiempo de agitación utilizado para cada metal es obtenido en los estudios de optimización. Se obtiene a partir de la curva de calibración la pendiente de la recta, el intersepto de la curva de calibración y la desviación estándar del blanco con diez blancos que corresponden a la fase sólida sin metal.

2.5.7. Estudio de interferentes en la determinación de As (V)

Para el estudio de interferentes se utilizaron los siguientes analitos: Cl^- , F^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (tartrato), PO_4^{3-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (citrato). Se eligieron aniones que por su carga negativa compitan con el As (V) por los sitios de unión de la matriz polimérica. El método utilizado en el estudio de interferentes consistió en realizar la preconcentración de As (V) $50 \mu\text{g L}^{-1}$ con las condiciones óptimas de preconcentración (pH 9,0 y tiempo de agitación 1h) con un interferente añadido de concentración $5000 \mu\text{g L}^{-1}$ y se calculó el porcentaje de preconcentración. El criterio utilizado para decretar si uno de los analitos añadidos interfiere en la retención de As (V) fue una variación mayor 5% en el porcentaje de preconcentración.

2.5.8. Estudio de validación del método de determinación de As (V) por medición

directa de la fase sólida

Para la validación se calcularon los siguientes parámetros analíticos: Selectividad, intervalo de linealidad, sensibilidad, límites de detección y cuantificación, exactitud, precisión, robustez y aplicación.

Para la exactitud se realizó una muestra de concentración $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y se obtuvo el porcentaje de recuperación de la muestra. Para la precisión se obtienen la repetibilidad y reproducibilidad. Para la repetibilidad se realizaron 6 mediciones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (V) obteniendo la desviación estándar de los resultados y el porcentaje de coeficiente de variación. En cambio para la reproducibilidad se realizaron 10 mediciones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (V) en distintos días y a distintas horas y se obtuvo la desviación estándar de los resultados y un coeficiente de variación.

Para la aplicación se realizó el procedimiento de adición estándar a una muestra de agua potable para determinar la concentración de As (V) de esta muestra. Se adicionó a la muestra alícuotas de As (V) de 1 mg L^{-1} para obtener una concentración final de As (V) de 0, 20, 40 y $60 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Se midió por fluorescencia, con longitud de onda de excitación de 248 nm, la fase sólida de P4VPyC8 después de la agitación por 1 hora de esta con cada una de las muestras. Se realizó una curva de calibración con estos puntos y un ajuste lineal. Con los datos de la pendiente y el intercepto se calculó la concentración de As (V) en la muestra de agua potable. Para la corroboración de la concentración de As (V) obtenida mediante el método de adición estándar, la muestra de agua potable analizada fue enviada a un laboratorio certificado de análisis de agua para su análisis de concentración de As (V). El resultado de este análisis se confrontó con el obtenido por el método de adición estándar.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta tesis uno de los objetivos es el desarrollo de métodos analíticos para la determinación de Cr (VI), As (III), As (V), Pb (II) y Cd (II) en que previamente son preconcentrados en una matriz polimérica y posteriormente medidos directamente en dicha matriz polimérica, para esto se llevó a cabo la cuaternización de poli (4-vinilpiridina), (P4VPy) con bromuros de alquilo para obtener la matriz polimérica que será utilizada en esta tesis, la cual fue posteriormente caracterizada.

3.1. Cuaternización de poli(4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada y caracterización

De acuerdo al método descrito en los materiales y métodos (Figura 2), para una cantidad de 4,0 g de P4VPy de peso molecular $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹ y 6 mL de bromuro de octilo, fueron necesarias 400 h (16 días y medio) de reflujo a 60 °C. Después de los procesos de purificación y extracción del exceso de solvente hasta sequedad, se obtuvieron 8,0 g de P4VPyC8. Se caracterizó la matriz polimérica cuaternizada mediante espectroscopía infrarroja y análisis termogravimétrico.

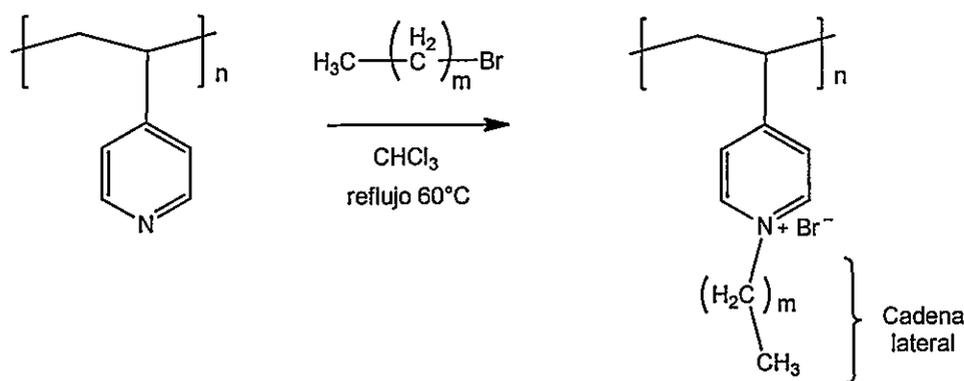


Figura 2. Reacción de cuaternización de poli (4-vinilpiridina) con bromuros de alquilo.

La espectroscopía infrarroja permite identificar los grupos funcionales que participan en la interacción entre el arsénico y la matriz polimérica. Los espectros fueron realizados en el intervalo 4000-400 cm^{-1} . Los resultados de las mediciones de espectroscopía IR de P4VPy, P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V) se muestran en la Figura 3. En el espectro infrarrojo de P4VPy (Figura 3a) se aprecian bandas a 1600 y 1416 cm^{-1} que pueden atribuirse a vibraciones de “stretching” del anillo piridínico, una banda a 2923 cm^{-1} atribuible al grupo C-H de la cadena alquílica y la banda a 1218 cm^{-1} muestra la presencia de vibraciones C-N (s). En cambio, en el espectro infrarrojo de P4VPyC8 (Figura 3b) se observan las mismas bandas de la Figura 3a, con excepción de la banda a 1600 cm^{-1} atribuida a vibraciones del anillo piridínico, la cual es desplazada a 1640 cm^{-1} , banda característica del grupo amino cuaternizado, evidenciando el término de la reacción de cuaternización (Jermakowicz-Bartkowiak et al., 2011).

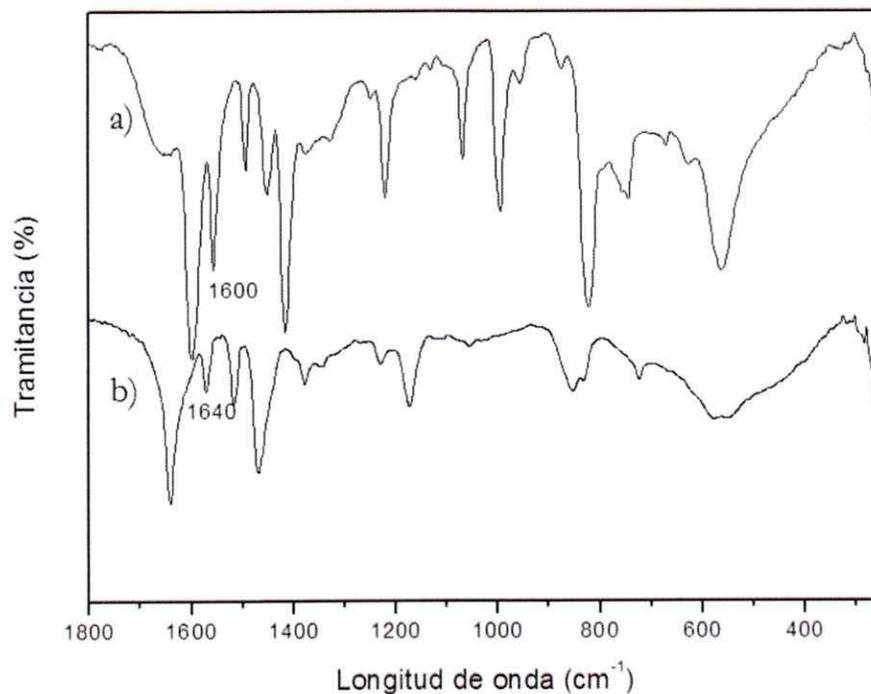


Figura 3: Espectro infrarrojo de a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

Los perfiles de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V) se muestran en la Figura 4, donde se puede observar tres regiones. En la primera región se observa una disminución de peso de la muestra de un 5% entre los 25-100°C para P4VPy y P4VPyC8. Esta pérdida de masa puede deberse a la evaporación de agua ocluida. Se observa una segunda zona entre 250-400°C en la cual ocurre una disminución de un 63% para P4VPy y de un 53% para P4VPyC8. Esta menor pérdida de masa de P4VPyC8 a 400°C puede deberse a una mayor estabilidad de ésta en comparación con P4VPy. Además, se puede observar una pérdida total de masa para P4VPy a 600°C, en cambio para P4VPyC8 a esta misma temperatura se observa que todavía queda un 10% de masa, posiblemente atribuida a la presencia de la cadena lateral.

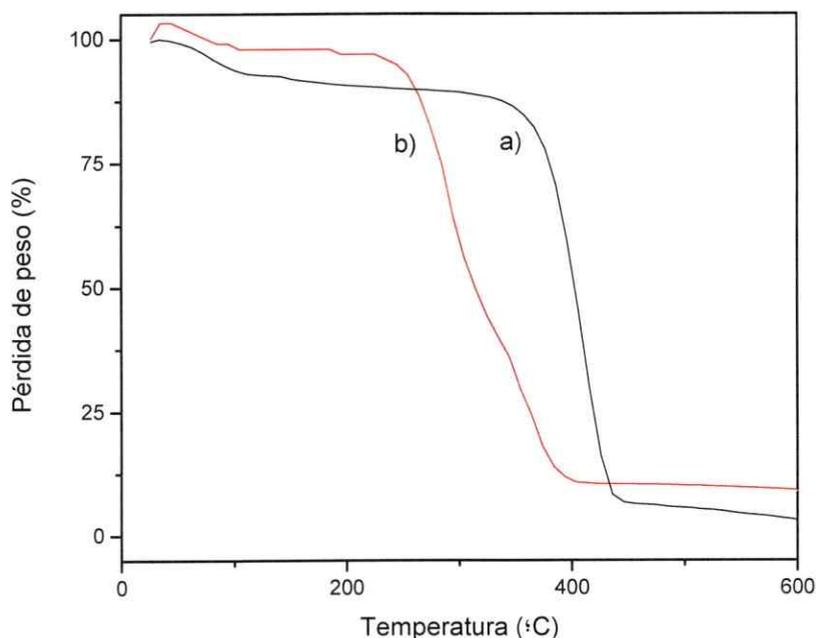


Figura 4: Perfil de degradación térmica de: a) poli(4-vinilpiridina) y b) poli(4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.

3.2. Estudios previos para la preconcentración de metales

3.2.1. Cr (VI)

Debido a que uno de los objetivos de esta tesis es desarrollar métodos analíticos para la determinación de metales, y entre ellos, la determinación de éstos en fase sólida, es importante que la fase sólida utilizada tenga una alta capacidad de retención, pero debe ser empaquetada en una celda de 1 mm para así poder realizar la medición de ésta por espectrofotometría UV-vis. Para determinar que polielectrolito obtenido presenta una mayor capacidad de retención, primero se estudió la influencia de la naturaleza de la cadena lateral del polielectrolito en la retención de especies aniónicas utilizando las matrices poliméricas de peso molecular $6,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$. Para esto, se realizó la retención de Cr (VI) utilizando la matriz polimérica con los distintos largos de cadena lateral, (P4VPyC6,

P4VPyC8 y P4VPyC10) y se evaluó la concentración remanente de Cr (VI) por espectrofotometría UV-vis para poder cuantificar la retención.

El procedimiento utilizado para el estudio de la influencia de la naturaleza de la cadena lateral del polielectrolito, es el siguiente: se utilizó cada polielectrolito obtenido (P4VPyC6, P4VPyC8 y P4VPyC10) de peso molecular $6,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$, los cuales, independientemente, fueron puestos en contacto con soluciones de Cr (VI) de concentración 15 mg L^{-1} ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) Se agitaron por 30 minutos, siendo evaluada la concentración remanente de Cr (VI) a tiempo 0, 10 y 30 minutos. Se calculó la cantidad retenida de las especies y se comparó la capacidad de retención para cada largo de cadena lateral. Las bandas espectrales se observan en la Figura 5.

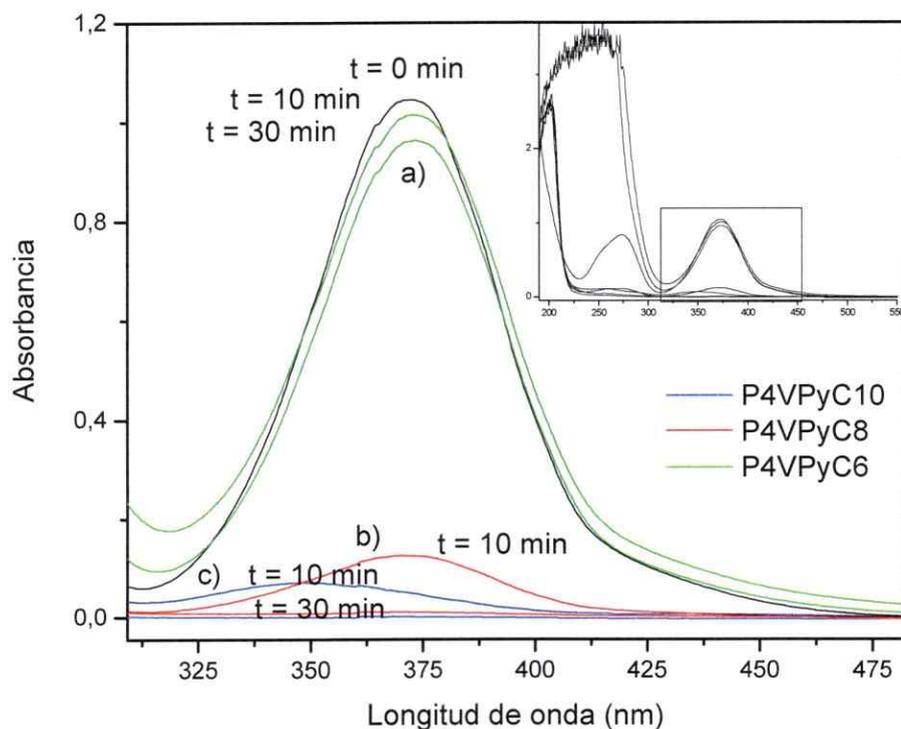


Figura 5. Espectros UV-vis de P4VPyC6, P4VPyC8 y P4VPyC10 con Cr (VI) a tiempos de agitación de 0, 10 y 30 minutos.

En la Figura 5 se puede observar que la retención de Cr (VI) de concentración 15 mg L^{-1} es mayor cuando se utiliza P4VPyC10 y P4VPyC8 en comparación con la retención de este analito cuando se utiliza P4VPyC6. La razón de este comportamiento puede ser explicado en términos del balance hidrofílico e hidrofóbico del polielectrolito, es decir, a medida que aumenta el carácter hidrofóbico del polielectrolito, éste se encuentra más compacto en la disolución acuosa, lo que permite proteger la interacción entre la especie de Cr (VI) con el ión piridinio, favoreciendo así la retención de Cr (VI). Se seleccionó P4VPyC8 debido a que ésta es posible de empaquetar en una celda de 1 mm, en cambio P4VPyC10 presenta un hinchamiento después del proceso de retención, lo que no hace posible su empaquetamiento.

En este contexto, a pesar de que P4VPyC10 presenta mayor retención, para los estudios posteriores se utilizó P4VPyC8 ya que esta matriz favorece su uso en química analítica, lo que hace posible empaquetar la matriz polimérica en la celda de 1 mm para la medición en fase sólida por espectrofotometría UV-vis.

Para estudiar la influencia del peso molecular se utilizó 0,20 g de P4VPyC8 de peso molecular $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ y soluciones de concentración 15 mg L^{-1} ($1,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de Cr (VI) a pH de $8,5 \pm 0,2$. Se agitan por 10 minutos y se midió la fase líquida en el espectrofotómetro UV-vis para determinar la concentración remanente de Cr (VI). Los resultados obtenidos se observan en las Figura 6 y Figura 7, donde se muestra una mayor retención cuando se utiliza P4VPyC8 de peso molecular $1,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$, lo que se puede atribuir al mayor número de unidades monoméricas que tiene la matriz polimérica, esto se puede observar en la Figura 7.

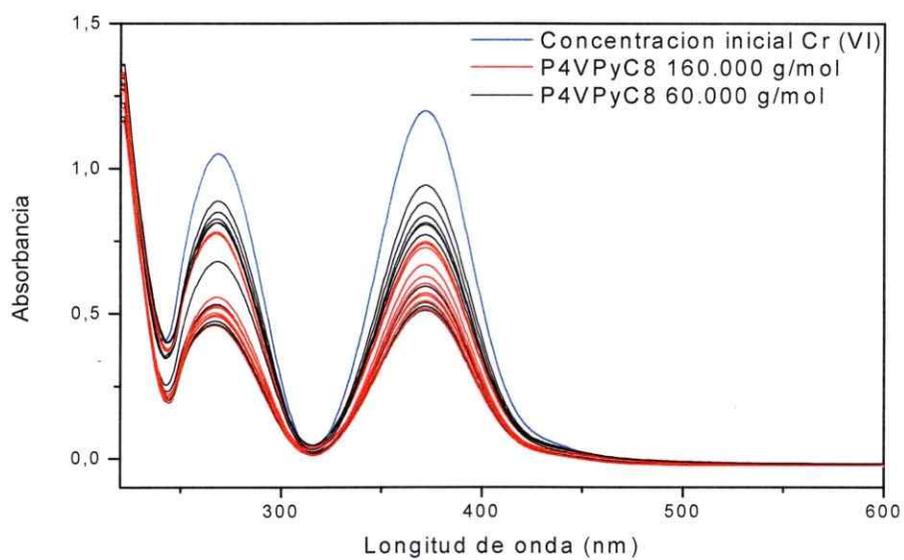


Figura 6. Espectros UV-vis de Cr (VI) remanente en fase líquida posterior a la agitación con P4VPyC8 de $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹ cada diez minutos.

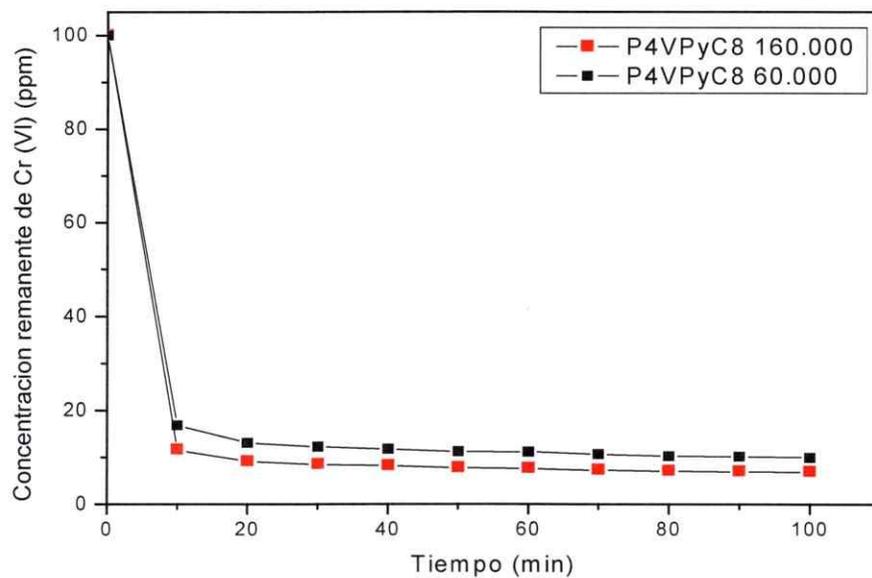


Figura 7. Concentración remanente de Cr (VI) después de preconcentración con P4VPyC8 de $6,0 \times 10^4$ y $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹ versus tiempo.

Debido a que P4VPyC8 de peso molecular $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹ presenta un fenómeno de hinchamiento, se eligió seguir utilizando P4VPyC8 de peso molecular $6,0 \times 10^4$ g mol⁻¹ para los estudios posteriores. Esta última es más fácil de empaquetar que P4VPyC8 de peso molecular $1,6 \times 10^5$ g mol⁻¹.

3.2.2. As (V)

En los estudios previos de retención de As (III) y As (V), se procedió a cuantificar la cantidad de arsénico retenido por la matriz polimérica, para esto se intentó su determinación en disolución por espectrofotometría UV-vis, lo cual no fue posible. Por este motivo se estudió distintas formas de determinación de arsénico. Después de varios intentos se logró determinar en disolución el As (V) remanente después de la preconcentración con la matriz polimérica mediante la modificación del método basado en la interacción de los iones arseniato con Rodamina B, los cuales disminuyen la fluorescencia de la Rodamina B (Li et al., 2009). Como este método sirve sólo para As (V), para determinar As (III) fue necesario oxidarlo a As (V) para su determinación.

3.2.3. Complejos de Pb (II)-ASS

3.2.3.1. Formación de complejos de Pb (II)-ASS

Como estudio previo de formación de complejos se realizaron experiencias en las cuales se analizó en disolución el efecto en la intensidad de fluorescencia de la adición de alícuotas de Pb (II) a soluciones de ácido sulfosalicílico (ASS), una variación en la intensidad de fluorescencia del ASS nos indicaría una probable interacción del metal con el ligante.

3.2.3.1.1. Efecto de la concentración del ligante

Se realizaron experiencias en disolución con concentraciones 1×10^{-6} , 1×10^{-5} y 1×10^{-4} mol L⁻¹ de ASS y alícuotas de Pb (II) de 1000, 2000, 3000 y 4000 µg L⁻¹. Después de 15 min de agitación se mide su espectro de emisión a longitud de onda de excitación de 235 nm a la disolución resultante. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 8. En esta figura se puede apreciar que la adición de alícuotas de Pb (II) a soluciones de diferentes concentraciones de ASS causa una disminución de la intensidad de fluorescencia del ASS. Comparando la disminución de intensidad de fluorescencia a las tres concentraciones de ASS se observa una mayor disminución en la concentración de 1×10^{-4} mol L⁻¹, esta mayor disminución de la intensidad de fluorescencia se puede atribuir a posible mayor interacción entre el ASS y el Pb (II) y por lo tanto a una mayor formación de complejos. También la disminución de la intensidad de fluorescencia se puede atribuir a un aumento de la rigidez debido a la formación de complejos. Por lo anterior, se elige la concentración de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de ASS para los estudios posteriores.

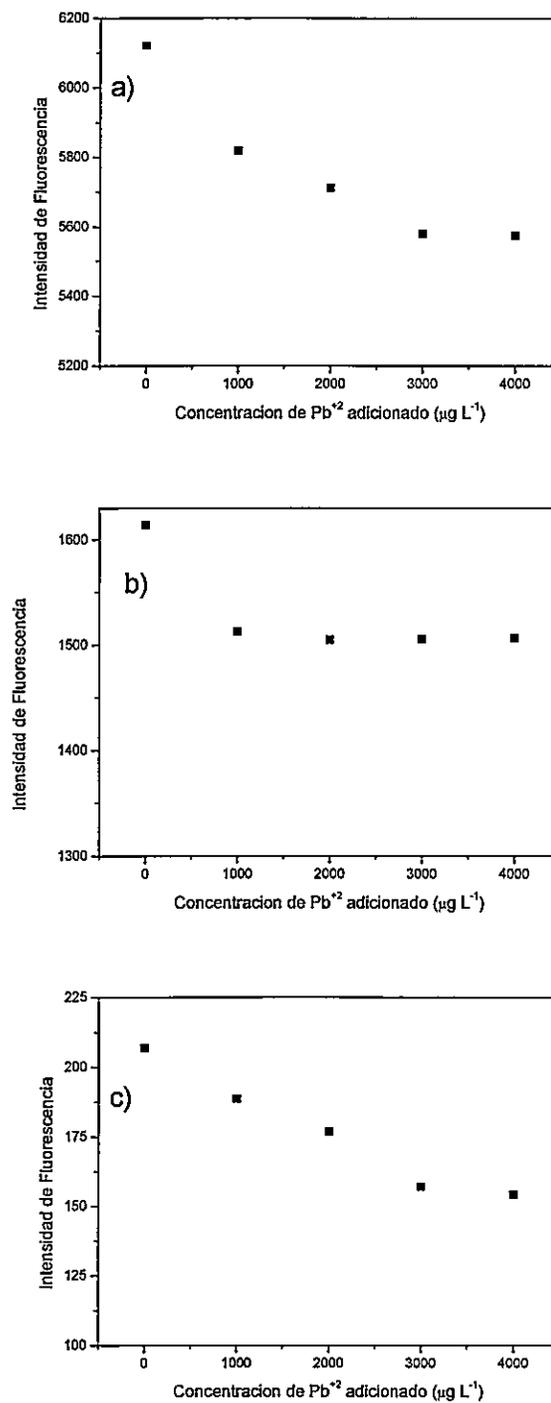


Figura 8. Máximos de emisión en función de concentración de Pb (II) agregado y concentración de ligante a) ASS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, b) ASS $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y c) ASS $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.3.1.2. Efecto del tiempo de agitación en la formación de complejo Pb (II)-ASS

Una vez obtenida la evidencia de la formación de complejos por fluorimetría se procede a estudiar el tiempo de agitación necesario para obtener una lectura de formación de complejos constante. Para este estudio se utilizó las condiciones de concentración de ASS antes mencionadas, es decir, 1×10^{-4} mol L⁻¹ y concentración de Pb (II) de 4000 µg L⁻¹. Se agitó durante 1, 3, 5, 8 y 10 minutos. Después de cada tiempo de agitación se mide en disolución la intensidad de fluorescencia del complejo formado. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 9.

En la Figura 9 se observa que la intensidad de fluorescencia del complejo Pb (II)-ASS disminuye entre tiempo de agitación 1 y 5 minutos. En los tiempos de agitación 8 y 10 minutos se observa una constancia de la intensidad de fluorescencia, la cual puede ser atribuida a la total formación de complejos entre el ASS y Pb (II). Por lo anterior, para los siguientes estudios el tiempo de agitación utilizado para la formación de los complejos será 10 minutos.



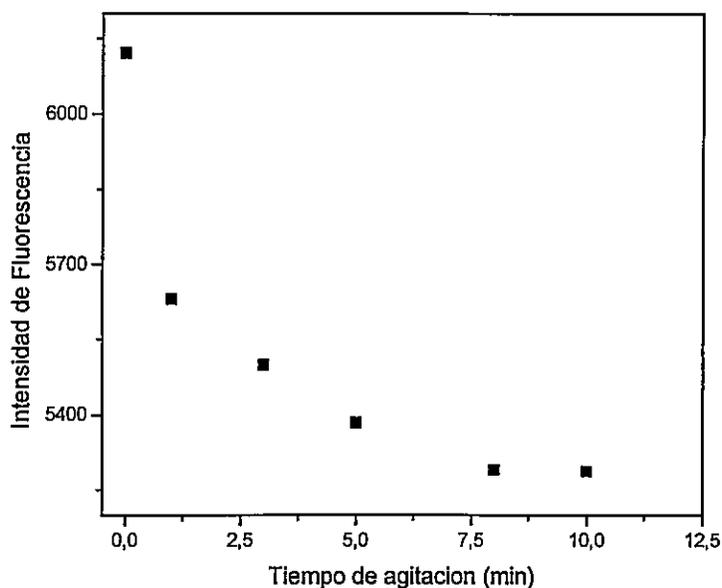


Figura 9. Efecto del tiempo de agitación en la intensidad de fluorescencia del complejo Pb (II)-ASS.

3.2.3.2. Estudios previos de preconcentración de complejo de Pb (II)-ASS en fase sólida

Después de estudiar el tiempo de agitación para obtener una lectura de formación de complejos constante, se realizaron estudios previos de preconcentración de los complejos de Pb (II) por la matriz polimérica. En estos estudios se utilizó concentración de ligante 1×10^{-4} mol L⁻¹, concentración de Pb (II) 100 mg L⁻¹, pH 6,5, masa de matriz polimérica 0,1 g y tiempo de agitación 10 minutos. En cuanto al valor de pH, se seleccionó el valor de 6,5 para evitar la competencia de las especies hidroxiladas con el ASS por el Pb (II). Se estudió el efecto de la concentración del ligante y se observó que a esta concentración la disminución de la intensidad de fluorescencia del ASS es mayor, lo que

daría cuenta de una mayor formación de complejos. Para este estudio se realizaron mediciones del ligante en disolución previo a la formación de complejos, posterior a la formación de complejos y posterior a la agitación de la matriz polimérica con la disolución de complejos. El tiempo de agitación de la matriz polimérica con la disolución de complejos fue de 15 minutos. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 10.

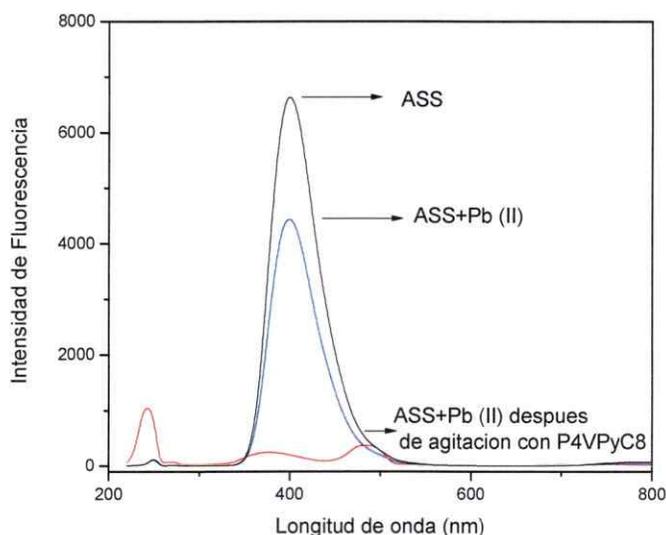


Figura 10. Fluorescencia de ácido sulfosalicílico 1×10^{-4} M, ácido sulfosalicílico-Pb (II) (concentración Pb (II) 100 mg L^{-1}) y disolución de ácido sulfosalicílico-Pb (II) después de agitación con P4VPyC8.

En la Figura 10 se observa que la señal analítica de Pb (II)-ASS en disolución disminuye en su totalidad, lo que estaría indicando una posible preconcentración del complejo Pb (II)-ASS. El paso posterior a este estudio es la medición directa de la matriz polimérica.

Para los estudios previos de determinación de Pb (II) por medición directa de la fase sólida se utilizaron los valores de las variables concentración de ligante, pH, tiempo de agitación y masa de matriz polimérica utilizados en el estudio previo de preconcentración de complejos de Pb (II) en disolución. Se utilizaron concentraciones de 4 y 30 mg L⁻¹ de Pb (II). La matriz polimérica con los complejos de Pb (II) preconcentrados se analizó por fluorescencia debido a que por espectrofotometría UV-vis no se observó un sector definido de lectura de preconcentración de los complejos. Se realizó un barrido a diferentes longitudes de excitación, encontrándose que a longitud de excitación 248 nm se observa un máximo de intensidad. Por esto se seleccionó como longitud de excitación propia de la matriz polimérica. Los resultados obtenidos de los estudios previos se observan en la Figura 11. En ella se observa un aumento de la fluorescencia de la matriz polimérica en función del aumentos de la cantidad de Pb (II) agregado, lo que puede ser atribuido a una mayor rigidez del sistema al adicionar complejo Pb (II)-ASS. Dada la evidencia de preconcentración de los complejos. Como paso siguiente se optimizó la formación y preconcentración de los complejos mediante un análisis multifactorial previo al desarrollo del método analítico.

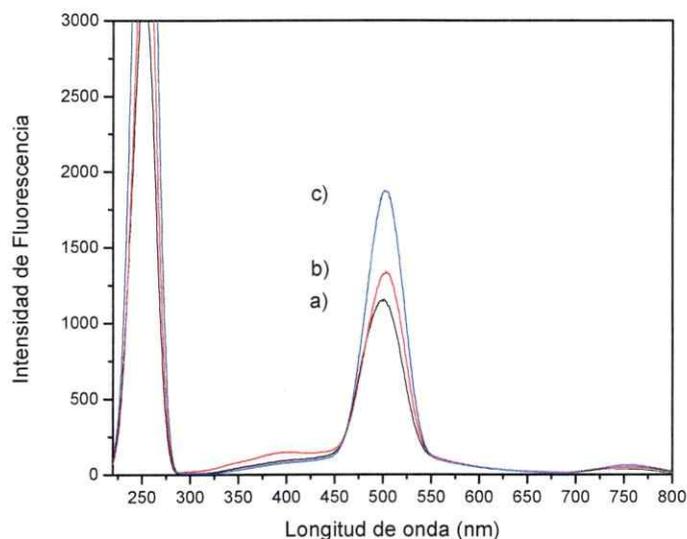


Figura 11. Espectros de fluorescencia de fase sólida de: a) P4VPyC8 con ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹, b) P4VPyC8 con Pb (II)-ASS (concentración de Pb (II) 4 mg L⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹) y c) P4VPyC8 con Pb (II)-ASS (concentración de Pb (II) 30 mg L⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹). Para medir la fase sólida por fluorescencia se utilizó una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico y longitud de excitación de 248 nm.

3.2.4. Complejo de Cd (II)-ASS

Para el estudio de la formación y preconcentración de complejo de Cd (II) con ASS se realizaron los mismos estudios previos con ASS realizados con Pb (II).

3.2.4.1. Efecto de la concentración del ligante

Se realizaron experiencias con concentraciones 1×10^{-6} , 1×10^{-5} y 1×10^{-4} mol L⁻¹ de ASS y alícuotas de Cd (II) de 1000, 2000, 3000 y 4000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Después de 15 minutos de agitación se mide su espectro de emisión a longitud de onda de excitación de 235 nm a la disolución resultante. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 12.

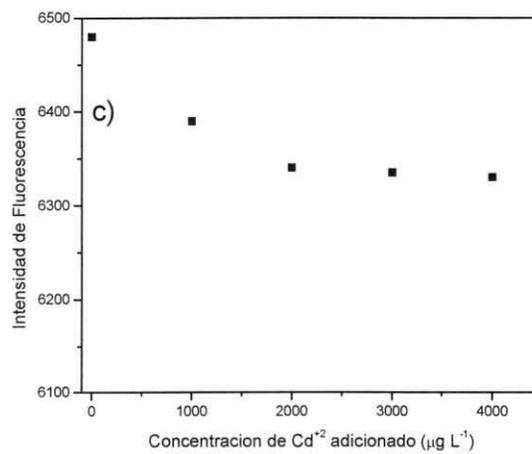
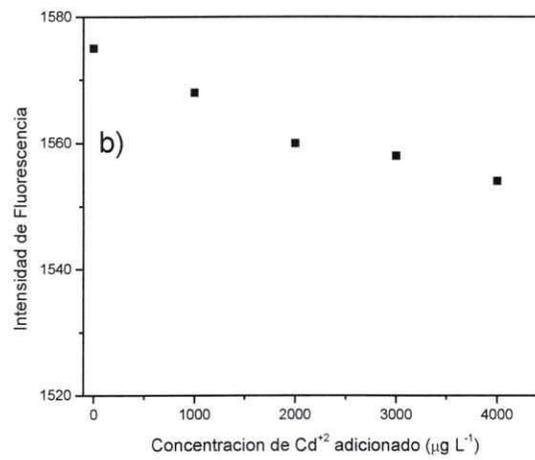
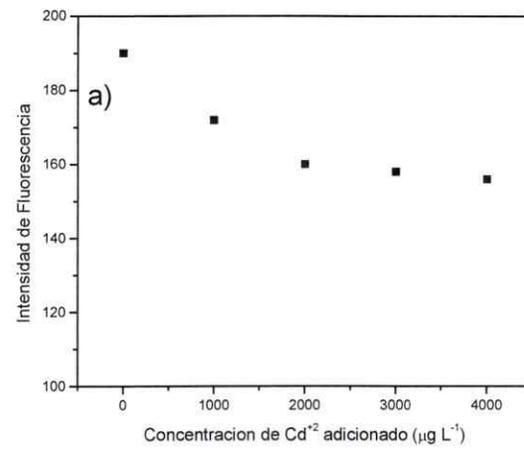


Figura 12. Efecto de la concentración de Cd (II) adicionado a soluciones de ASS de concentración a) $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, b) $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ y c) $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

De las figuras se puede apreciar que la adición de alícuotas de Cd (II) a soluciones de diferentes concentraciones de ASS causa una disminución de la intensidad de fluorescencia del ASS. Comparando la disminución de intensidad de fluorescencia a las tres concentraciones de ASS se observa una mayor disminución en la concentración de 1×10^{-4} mol L⁻¹, esta mayor disminución de la intensidad de fluorescencia se puede atribuir a posible mayor interacción entre el ácido ASS y el Cd (II) y por lo tanto a una mayor formación de complejos, por esto se elige la concentración de 1×10^{-4} mol L⁻¹ de ASS para los estudios posteriores.

3.2.4.2. Estudio del tiempo de agitación

Una vez obtenidos los parámetros de medición por fluorimetría se procede a estudiar el tiempo necesario para obtener una lectura de formación de complejos constante. Para este estudio se utilizó las condiciones de concentración de ASS antes mencionadas, es decir, 1×10^{-4} mol L⁻¹ y concentración de Pb (II) de $4000 \mu\text{g L}^{-1}$ y 0,2 g de P4VPyC8. Se agitó durante 1, 3, 5, 10 y 15 minutos. Después de cada tiempo de agitación se mide la intensidad de fluorescencia del complejo formado en disolución. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 13. En ella se observa que la disminución de la intensidad de fluorescencia se hace constante a los 15 minutos, por lo tanto se puede inferir que en este intervalo de tiempo se forma la mayor cantidad de complejos de ASS con Cd (II), por lo cual en las experiencias posteriores se agitaran por 15 minutos la disolución de ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹ con la alícuota de Cd (II).

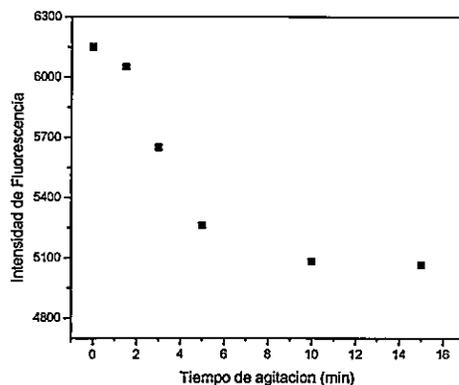


Figura 13. Efecto del tiempo de agitación en la intensidad de fluorescencia del complejo ácido sulfosalicílico- Cd (II).

3.2.4.3. Estudios previos de medición directa de la fase sólida

Con el objetivo de estudiar el efecto de la preconcentración de los complejos de Cd (II) en la matriz polimérica se realizó la preconcentración de una disolución de Cd (II) de 100 mg L^{-1} y ASS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ con un tiempo de agitación de 15 minutos con 0,1 g de P4VPyC8 y se analizó la fluorescencia de la matriz polimérica a longitud de excitación de 248 nm. El espectro de fluorescencia obtenido se compara con el espectro de fluorescencia de P4VPyC8 agitada solo con ASS $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ por 15 minutos. Los espectros obtenidos se observan en la Figura 14 y en ella se puede apreciar un aumento de la intensidad de fluorescencia en la matriz polimérica con complejo de Cd (II)-ASS. Este aumento de fluorescencia, al igual que para Pb (II), estaría en concordancia con un aumento de la rigidez de la estructura polimérica dada por la interacción con los complejos de Cd (II).

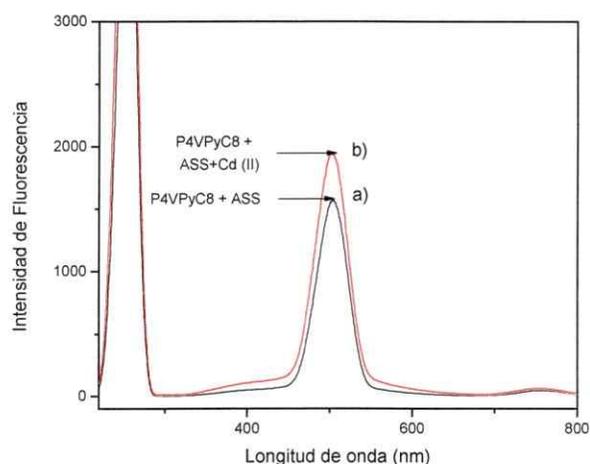


Figura 14. Espectros de fluorescencia de fase sólida de: a) P4VPyC8 con ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹, y b) P4VPyC8 con Cd (II)-ASS (concentración de Cd (II) 100 mg L⁻¹ y ASS 1×10^{-4} mol L⁻¹). Para medir la fase sólida por fluorescencia se utilizó una celda de cuarzo de 2 mm de paso óptico y longitud de excitación de 248 nm.

3.3. Caracterización de la fase sólida conteniendo metal mediante espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de barrido.

3.3.1. Cr (VI)

Para poder caracterizar la fase sólida conteniendo Cr (VI) se realizaron espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétricos y microscopía electrónica de barrido a la matriz polimérica sin metal adsorbido y con metal adsorbido (P4VPyC8 y P4VPyC8-metal).

Para la preparación de la fase sólida conteniendo Cr (VI) se realizaron procedimientos de retención en modalidad “batch” a dos concentraciones, 100 y 1000 mg L⁻¹ durante 2 horas.

La fase sólida fue separada, lavada y posteriormente liofilizada antes de realizar la caracterización. Se realizaron mediciones de espectroscopía infrarroja para la poli (4-

vinilpiridina), poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo y para poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo conteniendo metal (Figura 15).

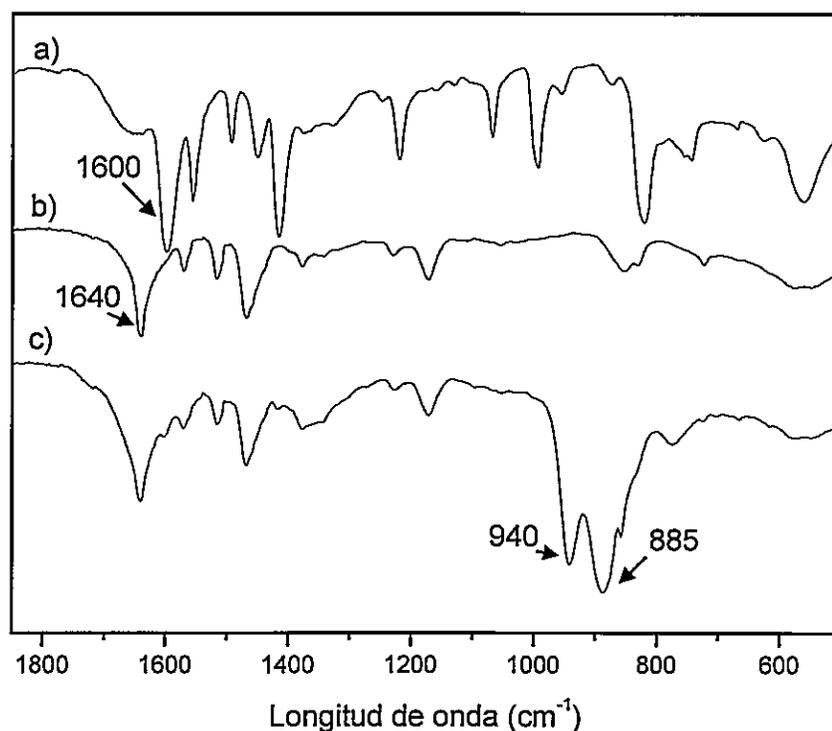


Figura 15. Espectros infrarrojos de a) P4VPy, b) P4VPyC8 y c) P4VPyC8-Cr (VI).

En el espectro se registraron bandas correspondientes al nitrógeno piridínico a 1600 cm^{-1} para la poli (4-vinilpiridina) y a 1640 cm^{-1} para el espectro de la P4VPyC8, esta última es una banda característica de la cuaternización. Además se observaron bandas características de las especies cromato entre 770 cm^{-1} y 950 cm^{-1} . Estas bandas características se observan debido a que a $\text{pH} = 8,0 \pm 0,2$ la especie mayoritaria es el ión cromato.

Se realizaron además análisis termogravimétricos, los resultados de estos análisis se observan en la Figura 16, donde se observan los perfiles de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI) y las derivadas de estos perfiles. Es posible observar que P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI) son degradados en procesos de tres etapas, que fueron analizadas determinando sus intervalos de temperatura en la Tabla 3. La primera etapa corresponde a pérdida de masa de la matriz polimérica debido a pérdidas de humedad y de solvente y esta etapa se encuentra en el intervalo de temperaturas de 95-259 °C. La segunda etapa que se encuentra en el intervalo de temperatura de 259-408 °C, esta etapa corresponde a la degradación térmica o el rompimiento de enlaces. Una tercera etapa corresponde a la completa descomposición de la matriz polimérica y ésta ocurre en el intervalo de temperatura de 408-600 °C.

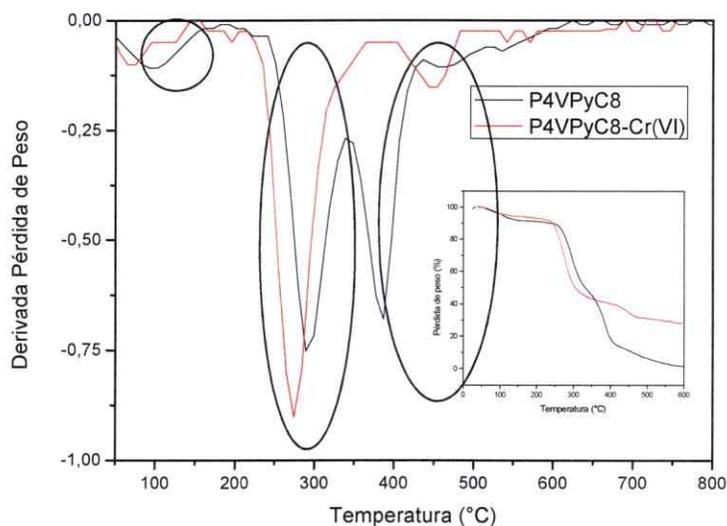


Figura 16. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI).

Tabla 3. Etapas de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-Cr (VI)

Matriz polimérica	Etapa 1 (°C)	Etapa 2 (°C)	Etapa 3 (°C)
P4VPyC8	95-252	252-408	408-600
P4VPyC8-Cr (VI)	95-259	259-311	311-600

En la Figura 16 es posible observar que la P4VPyC8-Cr (VI) no alcanza una total degradación, quedando un 27% sin degradar. En cambio, P4VPyC8 sí alcanza una total degradación a los 600°C. Esta variación puede atribuirse a la presencia del Cr que no se degrada a la misma temperatura que la matriz polimérica. Los resultados de la degradación térmica estarían comprobando la retención de Cr (VI) por la matriz polimérica. También, debido a que la matriz polimérica puede actuar como una fuente de átomos de carbono, además de la presencia de metales en la matriz polimérica y a las altas temperaturas que se aplican en la degradación térmica, pudieran formarse carburos de metal, al igual que también pudieran formarse nitruros de metal debido a la atmosfera de nitrógeno que se utiliza en el análisis, la presencia de óxidos de metal y también las altas temperaturas aplicadas en el análisis. Los carburos y nitruros de metal podrían ser el producto de degradación en el análisis de degradación térmica. En literatura se reporta que los carburos se forman cuando átomos de carbono, que se producen al descomponer hidrocarburos u otras moléculas que contengan carbono, son incorporados en sitios intersticiales entre átomos de metal, formándose una nueva estructura (Pantano et al., 1998). Uno de los principales métodos de síntesis de carburos es la reacción en estado sólido, la cual se realiza a partir de carbono elemental o de algún compuesto como fuente de carbono con algún otro material, generalmente óxidos metálicos o bien metales puros, a elevadas temperaturas.

La desventaja de este método son las altas temperaturas de síntesis y los prolongados tiempos de exposición a estas temperaturas. Por ejemplo, para la formación de carburo de silicio es necesario; temperaturas por encima de 1250°C; tiempo de exposición de 20 horas y atmosfera de argón para que la sílice reaccione con el carbón (Jin et al., 2003). Para la formación de carburo de zirconio es necesario; temperaturas por encima de 1800°C; tiempos de exposición de 3 horas y también atmosfera de argón (Dollé et al., 2007). Para los nitruros también es necesario la utilización de óxidos metálicos y temperaturas elevadas (Roldan et al., 2008). Sobre la base de estos antecedentes se descarta que la masa remanente en el análisis de degradación térmica sean carburos o nitruros metálicos debido a que la temperatura máxima alcanzada en el análisis es de 900°C y el tiempo de exposición es muy corto como para su formación.

En el análisis por espectroscopía de barrido electrónico se obtuvieron las imágenes que se observan en la Figura 17, correspondientes a: a) P4VPyC8 de peso molecular $6,0 \times 10^4$ g mol⁻¹, b) P4VPyC8 agitada con disolución de Cr (VI) 100 mg L⁻¹ y c) P4VPyC8 agitada con disolución de Cr (VI) 1000 mg L⁻¹.

En estas imágenes no se observan diferencias morfológicas apreciables. En los resultados obtenidos de los análisis de EDS (Figura 17), se puede observar las bandas propias de Cr (VI), además de otras bandas de otros metales provenientes del portamuestra del equipo además de la banda del bromuro proveniente del bromuro de alquilo utilizado en la cuaternización de la matriz polimérica. En los porcentajes en masa de cada metal dados por las mediciones de EDS hay concordancia con el aumento de la concentración de las soluciones del metal (19,80% para la disolución de 100 ppm y 56,62% para la disolución de 1000 ppm). Estos resultados confirman la retención de Cr (VI).

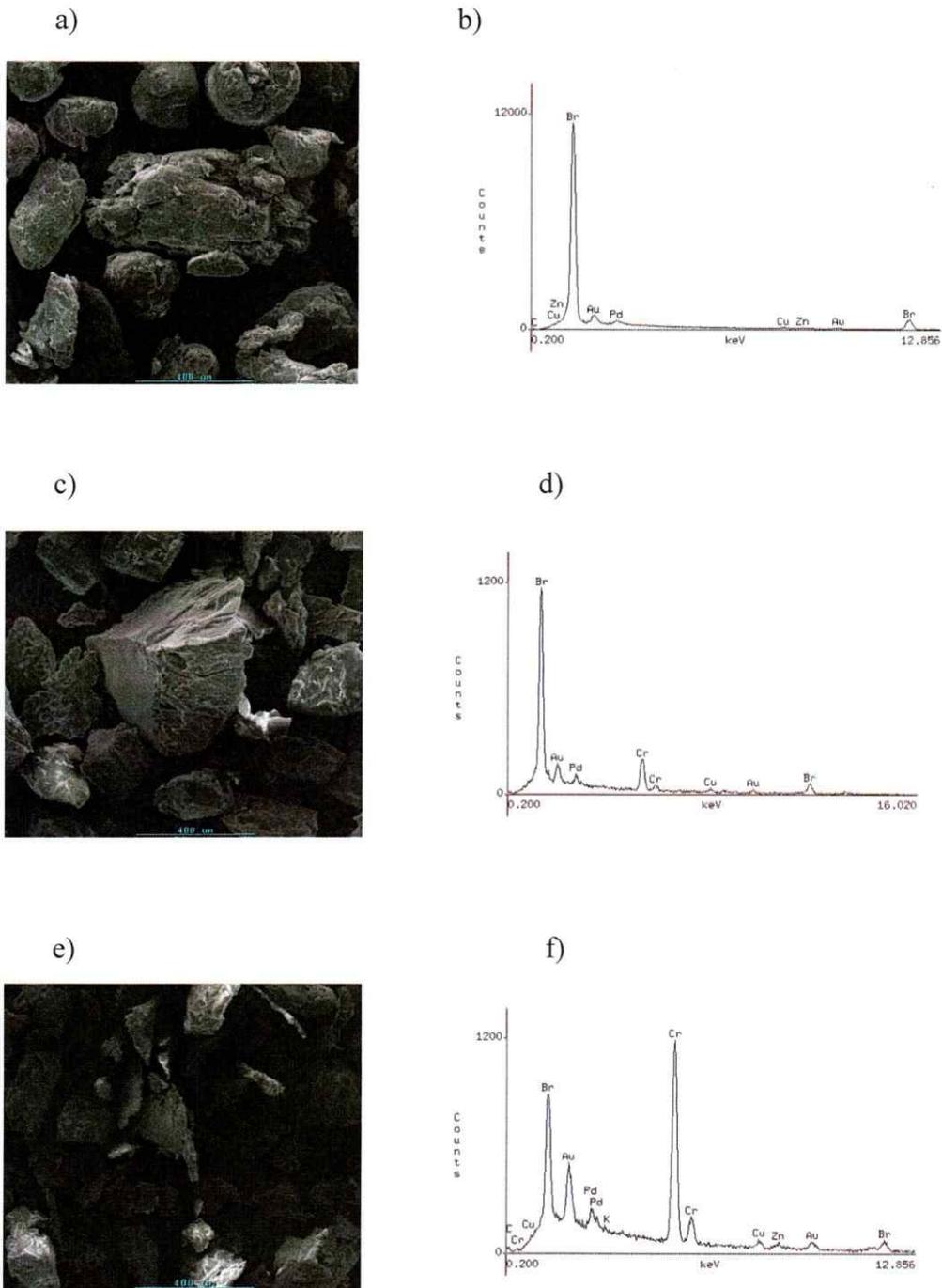


Figura 17. Imágenes SEM de a) P4VPyC8, c) P4VPyC8-Cr (VI) 100 mg L⁻¹, e) P4VPyC8-Cr (VI) 1000 mg L⁻¹ y análisis EDS de b) P4VPyC8, d) P4VPyC8-Cr (VI) 100 mg L⁻¹ y f) P4VPyC8-Cr (VI) 1000 mg L⁻¹.

Debido a los resultados obtenidos mencionados anteriormente y de acuerdo al pH y a la concentración de Cr (VI), se puede postular la siguiente interacción entre la matriz polimérica y las especies aniónicas de Cr (VI) (Figura 18).

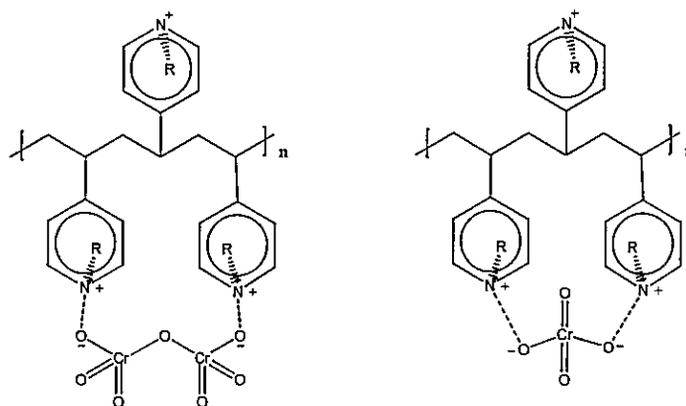


Figura 18: Representación esquemática de propuesta de interacción matriz polimérica-Cr (VI).

3.3.1.1. Caracterización de preconcentración de Cr (VI) por AFM

Se realizó la caracterización de la preconcentración en fase sólida mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Para esto se solubilizó P4VPyC8 en cloroformo y se depositó en una superficie de vidrio. Posterior a esto, se dispuso esta superficie de vidrio con polímero en una disolución de Cr (VI) de 100 mg L^{-1} por una hora. Se analizó por AFM la superficie con Cr (VI) preconcentrado y se obtuvo la siguiente imagen (Figura 19).

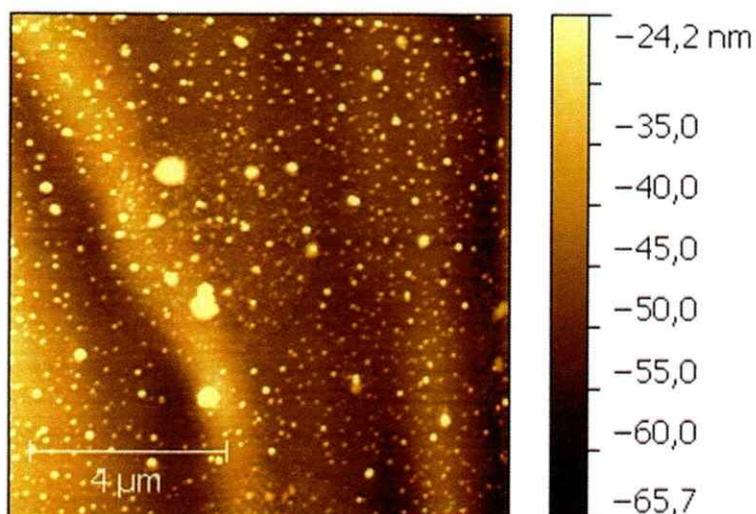
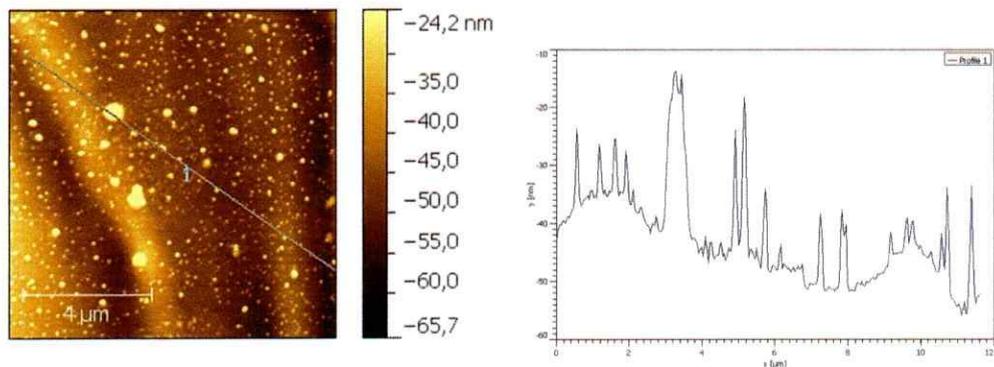


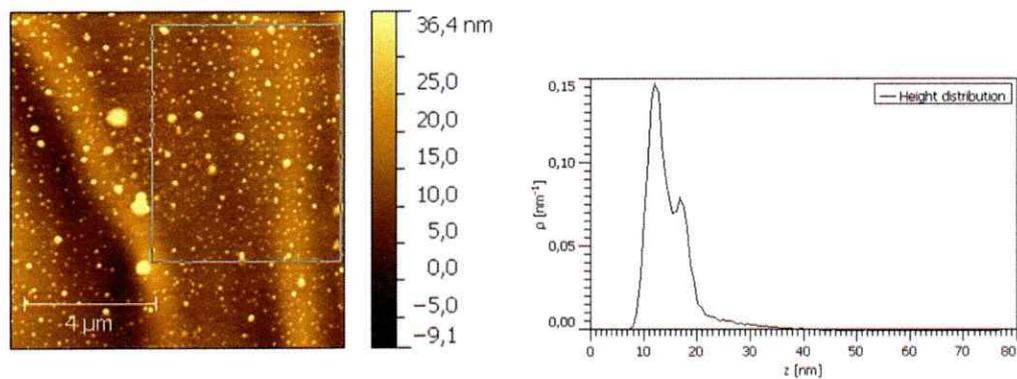
Figura 19. Imagen de AFM de una superficie de vidrio con P4VPyC8 1 mg L^{-1} depositado y Cr (VI) 100 mg L^{-1} preconcentrado.

De esta imagen obtenida se realizó un perfil para observar el tamaño de partículas (Figura 20a) y una distribución estadística de altura de granos de Cr (VI) tomada del cuadro marcado en la Figura 20b. Además se realizó un análisis estadístico del área seleccionada en la Figura 20c donde se encontró que un 27,0% del área está ocupada por partículas metálicas adsorbidas. La microscopía de fuerza atómica nos permite, además de caracterizar la preconcentración de Cr (VI), conocer el tamaño de las partículas adsorbidas por la superficie con P4VPyC8.

a)



b)



c)

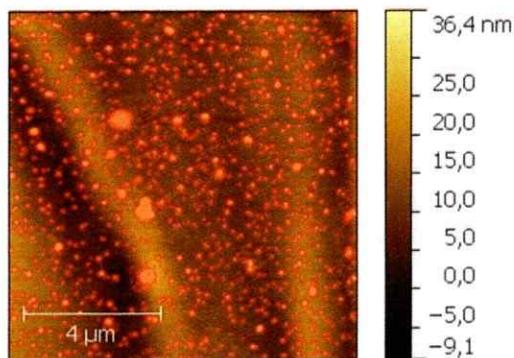


Figura 20. Imágenes de AFM y análisis estadístico de: a) perfil de tamaño de partículas, b) distribución de altura promedio de granos y c) del área seleccionada.

3.3.2. Caracterización As (V)

Comparando el espectro FTIR de la matriz polimérica antes y después de la preconcentración de arsénico, se observa en el espectro infrarrojo de P4VPyC8-As (V) (Figura 21), además de la presencia de la banda del anillo piridinico cuaternizado, una banda a 384 cm^{-1} , que puede atribuirse a enlaces de tipo As-O (Nakamoto et al., 1986).

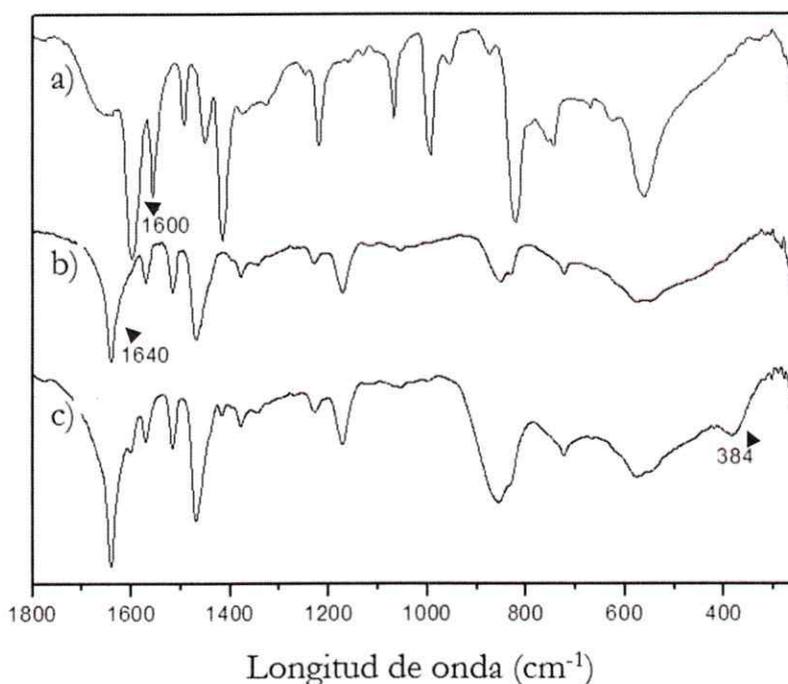


Figura 21: Espectro infrarrojo de a) poli (4-vinilpiridina) y b) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo c) poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con arsénico preconcentrado.

Los perfiles de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V) se muestran en la Figura 22a y sus primeras derivadas (dTGA) se muestran en la Figura 22b. Se puede observar en la Figura 22a tres regiones. En la primera región se puede observar una disminución de peso de la muestra de un 5% entre los 25-100°C para P4VPyC8 y

P4VPyC8-As (V). Esta pérdida de peso puede deberse a la evaporación de agua ocluida. Se observa una segunda zona entre 250-400°C en la cual ocurre una disminución de un 63% para P4VPyC8 y de un 53% para P4VPyC8-As (V). Esta menor pérdida de peso de P4VPyC8-As (V) a 400°C puede deberse a una ligeramente mayor estabilidad de esta en comparación con P4VPyC8 en ausencia de As (V). Complementando esta aseveración se puede observar una pérdida total de masa para P4VPyC8 a 600°C, en cambio para P4VPyC8-As (V) a esta misma temperatura se observa que todavía queda un 10% de masa, posiblemente atribuida a la presencia de óxido de arsénico (V) retenido. Al igual que en el caso de la caracterización de la matriz polimérica con Cr (VI) se descarta la formación como producto de carburos y nitruro de As (V) en este análisis por las razones anteriormente expuestas.

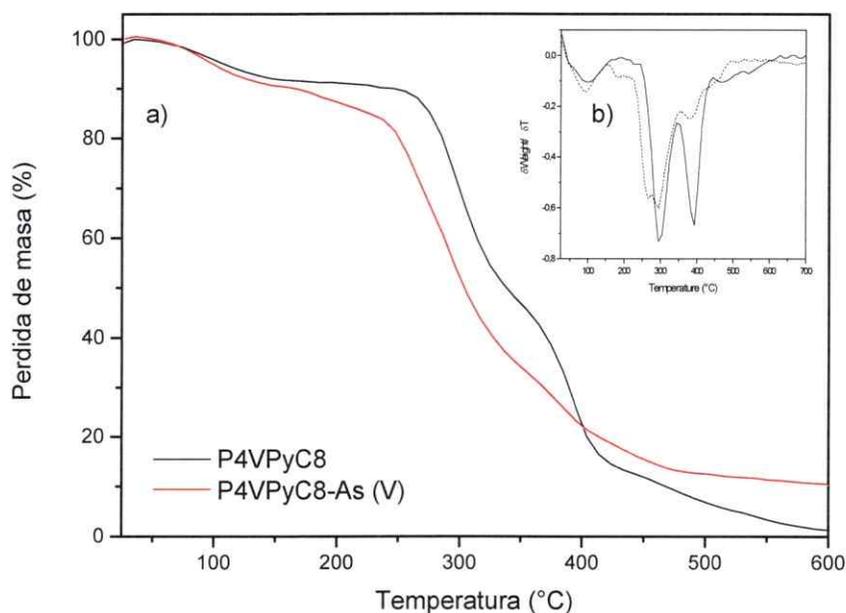


Figura 22. a) Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V), b) derivadas de pérdida de masa de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V).

Tabla 4. Etapas de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V)

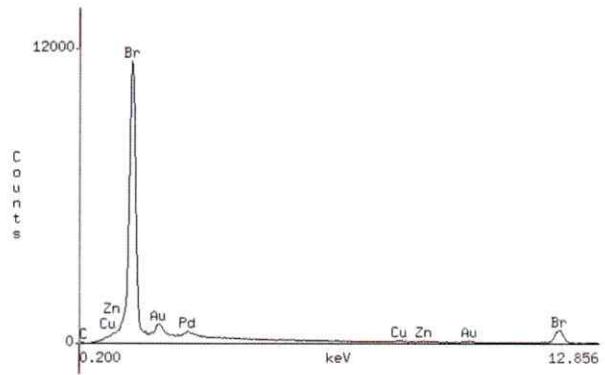
Matriz polimérica	Etapas 1 (°C)	Etapas 2 (°C)	Etapas 3 (°C)
P4VPyC8	44-160	160-345	345-600
P4VPyC8-As (V)	44-153	153-355	355-600

Los estudios de microscopía electrónica de barrido y análisis de rayos X fueron realizados para caracterizar la morfología de la superficie y la caracterización química de P4VPy, P4VPyC8 y P4VPyC8-As (V). En la Figura 23 a, c y d se muestra las imágenes de microscopía electrónica de barrido, en ellas no se observan diferencias morfológicas significantes en las imágenes de la matriz polimérica sin arsénico en comparación con las imágenes de la matriz polimérica con arsénico debido al proceso de tamizado que se aplicó a la matriz polimérica. En los estudios de rayos X, se observa la presencia de As en la matriz polimérica con este metal, además se observa un incremento de los porcentajes de arsénico, los cuales son consistentes con la concentración de las soluciones de arsénico (100 and 1000 mg L⁻¹) utilizadas en el proceso de preconcentración. No se encontraron porcentajes de arsénico en la matriz polimérica que no sufrió procesos de preconcentración. Además se observan la presencia de otros metales los cuales corresponden al portamuestra del equipo y se observa la presencia de Br correspondiente al bromuro de alquilo utilizado en la cuaternización de la matriz polimérica.

a)



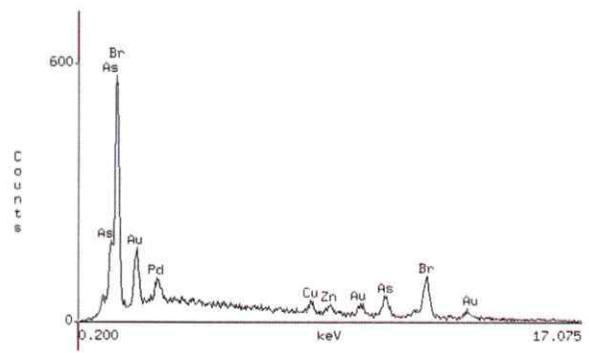
b)



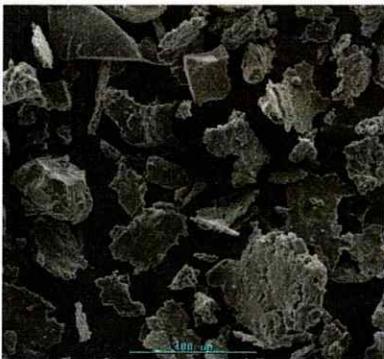
c)



d)



e)



f)

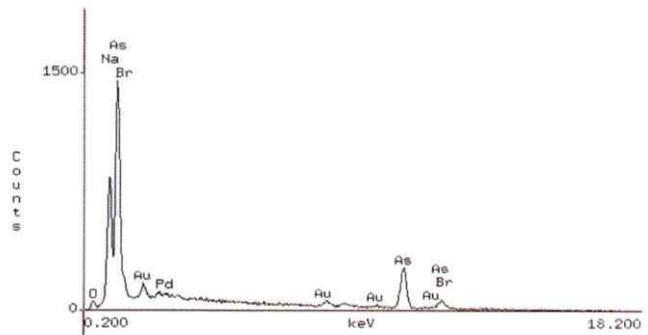


Figura 23. Imágenes SEM de a) P4VPyC8, c) P4VPyC8-As (V) 100 mg L⁻¹, e) P4VPyC8-As (V) y rayos x respectivos.

3.3.3. Caracterización del complejo Pb (II)-ASS preconcentrado en matriz polimérica

A la fase sólida con complejos de Pb (II) preconcentrados se le realizó descomposición térmica y se analizó su pérdida de masa. Los perfiles de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8 con complejos de Pb (II) preconcentrado se observan en la Figura 24.

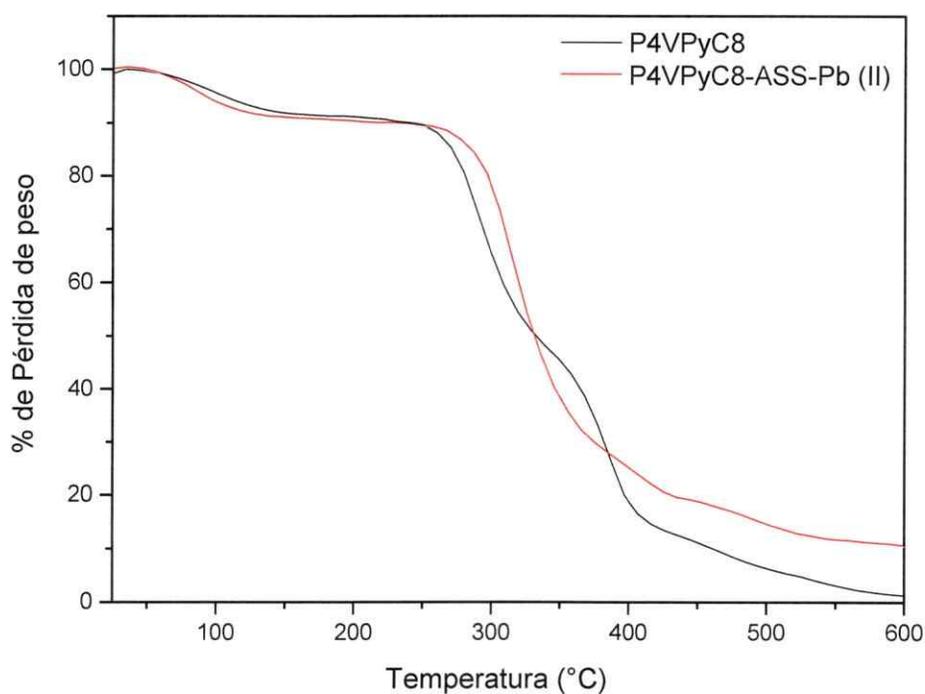


Figura 24. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-ASS-Pb (II).

Se puede observar tres regiones. En la primera región se puede observar una disminución de peso de la muestra de un 5% entre los 25-100°C para P4VPyC8 y P4VPyC8-complejos de Pb (II). Esta pérdida de peso puede deberse a la evaporación de agua ocluida. Se observa un segunda zona entre 250-400°C en la cual ocurre una

disminución de un 71% para P4VPyC8 y de un 64% para P4VPyC8-complejos de Pb (II). Esta menor pérdida de peso de P4VPyC8 con complejos de Pb (II) a 400°C puede deberse a una ligeramente mayor estabilidad de esta en comparación con P4VPyC8 en ausencia de estos. Complementando esta aseveración se puede observar una pérdida total de masa para P4VPyC8 a 600°C, en cambio para P4VPyC8 con complejos de Pb (II) a esta misma temperatura se observó que todavía queda un 10% de masa, posiblemente atribuida a la presencia de los complejos de Pb (II)-ASS. Al igual que en el caso de la caracterización de la matriz polimérica con Cr (VI) y con As (V) se descarta la formación como producto de carburos y nitruro de Pb (II) en este análisis por las razones anteriormente expuestas.

El estudio de análisis de rayos X fue realizado para la caracterización química de P4VPyC8-Pb (II)-ASS. La preconcentración se realizó en las condiciones optimizadas anteriormente. En la Figura 25 se muestra el análisis de rayos X, en él se observa la presencia de Pb (II) en la matriz polimérica con este metal, junto con la presencia de S, proveniente del grupo sulfónico del ácido sulfosalicílico, confirmando la existencia de complejos de Pb (II) y ácido sulfosalicílico y la preconcentración de éstos por la matriz polimérica. No se encontraron porcentajes de Pb en la matriz polimérica que no sufrió procesos de preconcentración. Se observa también la presencia de otros metales los cuales provienen del portamuestra del equipo utilizado en los análisis, además se observa la presencia de Br la cual corresponde al bromuro de la cuaternización de la matriz polimérica.

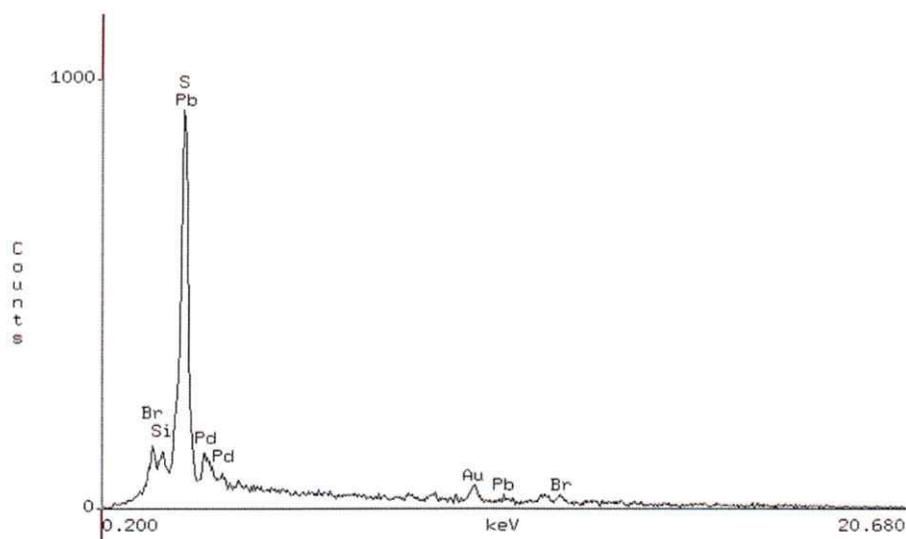


Figura 25. Análisis EDS de P4VPyC8-complejo de Pb (II)-ASS

3.3.4. Caracterización del complejo Cd (II)-ASS preconcentrado en matriz

polimérica

A la fase sólida con complejos de Cd (II) preconcentrados se realizó una descomposición térmica y se analizó su pérdida de masa. Los perfiles de degradación térmica de P4VPyC8 y P4VPyC8 con complejos de Cd (II) preconcentrado se observan en la Figura 26. Se puede observar en la figura tres regiones. En la primera región se puede observar una disminución de peso de la muestra de un 5% entre los 25-100°C para P4VPyC8 y P4VPyC8-complejos de Cd (II). Esta pérdida de peso puede deberse a la evaporación de agua ocluida. Se observa un segunda zona entre 250-400°C en la cual ocurre una disminución de un 71% para P4VPyC8 y de un 62% para P4VPyC8-complejos de Cd (II). Esta menor pérdida de peso de P4VPyC8 con complejos de Cd (II) a 400°C puede deberse a una ligeramente mayor estabilidad de ésta en comparación con P4VPyC8 en ausencia de éstos. Complementando esta aseveración se puede observar una pérdida total de masa para P4VPyC8 a 600°C, en cambio para P4VPyC8 con complejos de Cd (II) a esta

misma temperatura se observa que todavía queda un 14% de masa, posiblemente atribuida a la presencia de los complejos de ácido sulfosalicílico-Cd (II). Al igual que en el caso de la caracterización de la matriz polimérica con Cr (VI), As (V) y Pb (II) se descarta la formación como producto de carburos y nitruro de Cd (II) en este análisis por las razones anteriormente expuestas.

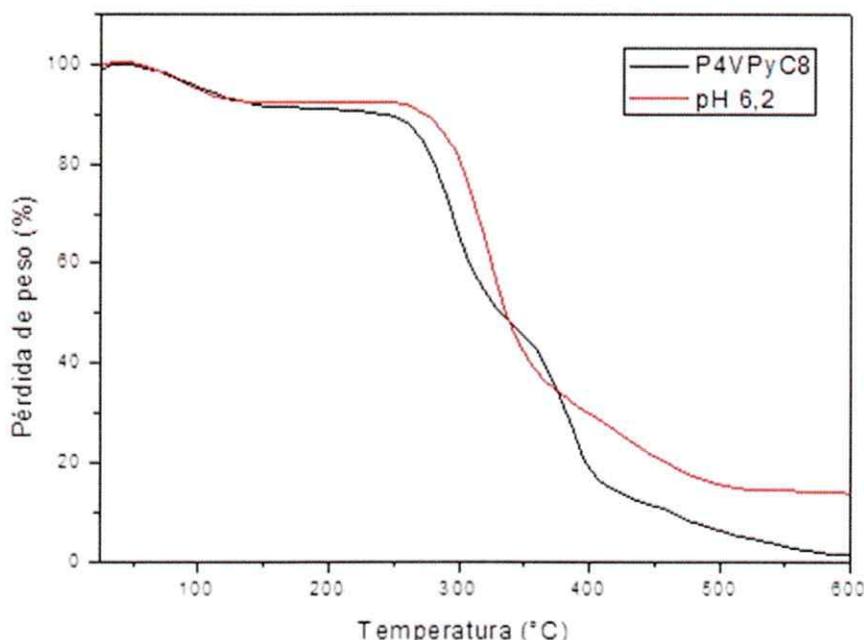


Figura 26. Análisis Termogravimétrico de P4VPyC8 y P4VPyC8-ASS-Cd (II).

También el estudio de análisis de rayos X fue realizado para la caracterización química de P4VPyC8-Cd (II)-ASS. En la Figura 27 se muestra el análisis de rayos X, en él se observa la presencia de Cd (II) en la matriz polimérica con este metal, además se observa la presencia de S, proveniente del grupo sulfónico del ácido sulfosalicílico, confirmando la existencia de complejos de Cd (II) y ácido sulfosalicílico y la preconcentración de éstos por

la matriz polimérica. No se encontraron porcentajes de Cd en la matriz polimérica que no sufrió procesos de preconcentración. Se observa también la presencia de otros metales los cuales provienen del portamuestra del equipo utilizado en los análisis, además se observa la presencia de Br la cual corresponde al bromuro de la cuaternización de la matriz polimérica.

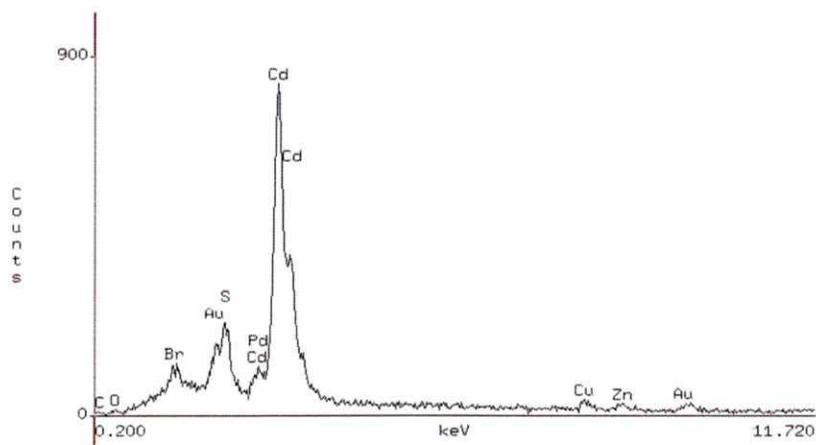


Figura 27. Análisis de rayos X de P4VPyC8-ASS-Cd (II).

3.3.5. Caracterización de distribución de preconcentración por microscopía electrónica de barrido

Se realizó un análisis de distribución de analito preconcentrado para Cr (VI), As (V) y complejos de Pb (II) y Cd (II) mediante análisis elemental por rayos X. Para esto se realizó una preconcentración de estos analitos en P4VPyC8. Para Cr (VI) y As (V) se utilizaron las condiciones optimizadas anteriormente. En cambio para los complejos de Pb (II) y Cd (II) se utilizaron condiciones no optimizadas debido al carácter inicial de los estudios que se estaban realizando en el momento de realizar los estudios de caracterización. Se utilizó ácido sulfosalicílico como ligante para los analitos antes mencionados debido al conocimiento de sus características como ligante por haber sido utilizado para otros analitos

en el Laboratorio de Química Analítica de la Facultad de Ciencias donde se desarrolló la parte analítica de esta tesis. Para este estudio se realizó un análisis elemental en la parte media de la imagen observada por microscopía electrónica de barrido, luego de la cual se toman tres puntos alrededor del primer análisis elemental siguiendo los vértices de un triángulo, totalizando cuatro puntos analizados por analito, ejemplo Figura 28. El análisis porcentual de cada punto para cada analito se detalla en la Tabla 5.

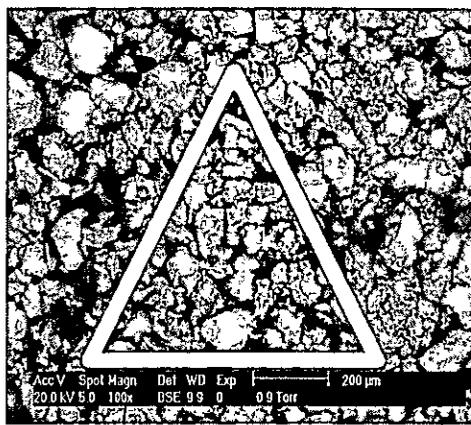


Figura 28. Imagen de Microscopía Electrónica de Barrido. Ejemplo de puntos escogidos para el análisis elemental.

De los resultados obtenidos y de la desviación estándar calculada de los valores se puede observar una posible homogeneidad de la preconcentración de los analitos, lo cual es importante para el objetivo del desarrollo de métodos analíticos de determinación de metales por medición directa de la fase sólida. Cabe hacer notar que el software del equipo EDS utilizado posee unas tablas internas con constantes determinadas experimentalmente, que pueden utilizarse para calcular un análisis cuantitativo rápido, con un margen de error de hasta un 20% relativo, aproximadamente.

Tabla 5. Análisis elemental para Cr (VI), As (V), Pb (II) y Cd (II) por análisis de rayos X.

Punto	Cr (VI) (%)	As (V) (%)	Pb (II) (%)	Cd (II) (%)
Punto central	18,4	10,6	17,7	10,7
Vértice 1	19,2	9,47	18,9	10,5
Vértice 2	18,2	10,9	17,4	10,3
Vértice 3	19,7	11,3	14,7	10,3
Promedio	18,8	10,6	17,2	10,5
Desviación estándar	0,65	0,77	1,79	0,19

3.4. Optimización de variables de pre concentración

3.4.1. Cromo (VI)

Debido a que esta tesis tiene como uno de sus objetivos desarrollar métodos analíticos para la determinación de Cr (VI) basados en la retención de Cr (VI), sin embargo como se señaló anteriormente, en disolución existen distintas especies de Cr (VI) a distintos pH, es importante estudiar las condiciones óptimas para lograr la retención de sólo una especie de Cr (VI). Para esto se eligieron los intervalos de pH 3-6 en el cual en el punto medio de este intervalo la especie predominante es HCrO_4^- y el intervalo 7-10, al igual que en el intervalo anterior, en el punto medio de este intervalo la especie predominante es CrO_4^{2-} . Para este estudio de optimización se utilizó el software STATGRAPHICS, el cual se ha encontrado su utilización en literatura para este tipo de estudios (Triñanes et al., 2015). Se realizó un diseño experimental “screening” de tipo factorial 2^2 con variables tiempo de agitación y pH. El diseño del “screening” contempla además 2 puntos centrales y tres

réplicas. Este diseño cuenta con los valores de cada variable en estudio que se observan en la Tabla 6, donde se observa las variables que se mantienen constantes y las variables estudiadas, además en ésta se observan los valores máximos, puntos centrales y valores mínimos de cada variable.

Tabla 6. Valores de variables en estudio.

VARIABLES CONSTANTES	VALOR		
Masa de matriz sólida (g)	0,2		
Concentración	3,0 mg L ⁻¹		
VARIABLES ESTUDIADAS	PUNTO MÍNIMO	PUNTO CENTRAL	PUNTO MÁXIMO
pH	3	4,5	6
Tiempo de agitación (min)	1	10,5	20

Se realizaron los experimentos diseñados por el programa y los resultados obtenidos se observan en la Tabla 7. Los valores de absorbancia se obtuvieron de las mediciones de concentración remanente de Cr (VI) en disolución.

Los gráficos entregados por el programa para el intervalo de pH 3-6 se observan en la Figura 29 y 30.

Tabla 7. Resultados de Absorbancia obtenidos.

	pH	Tiempo (min)	Absorbancia
1	4,5	10,5	0,78
1	3,0	1,0	0,144
1	6,0	20,0	0,936
1	4,5	10,5	0,756
1	6,0	1,0	0,216
1	3,0	20,0	0,72
2	4,5	10,5	0,768
2	3,0	1,0	0,12
2	6,0	20,0	0,948
2	4,5	10,5	0,696
2	6,0	1,0	0,18
2	3,0	20,0	0,708
3	4,5	10,5	0,756
3	3,0	1,0	0,156
3	6,0	20,0	0,936
3	4,5	10,5	0,768
3	6,0	1,0	0,192
3	3,0	20,0	0,684
4	4,5	10,5	0,708
4	3,0	1,0	0,132
4	6,0	20,0	0,948
4	4,5	10,5	0,72
4	6,0	1,0	0,204
4	3,0	20,0	0,696

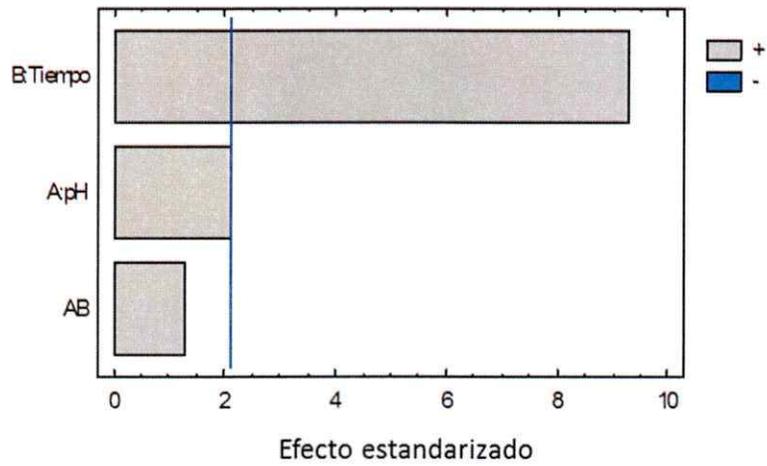


Figura 29. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la optimización de preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 3-6.

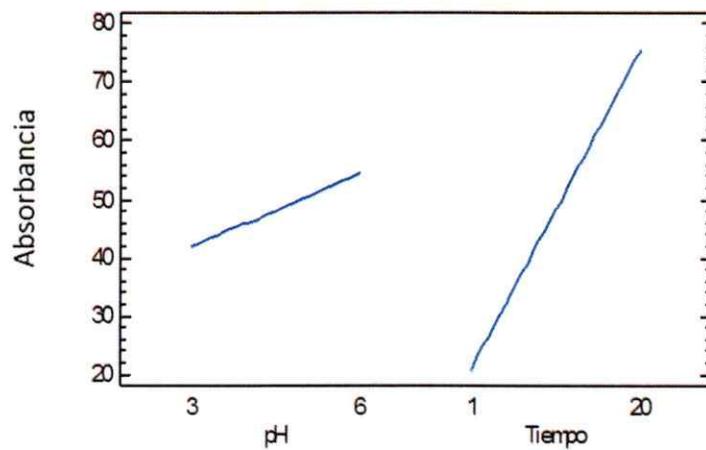


Figura 30. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 3-6.

En el gráfico de Pareto (Figura 29) se puede observar el efecto de las variables tiempo de agitación y pH sobre la absorbancia, de este gráfico es posible afirmar que la variable tiempo de agitación tiene significancia estadística. En el gráfico de Efectos de las variables sobre la absorbancia (Figura 30), se puede observar que las variables tiempo de agitación y pH presentan una mayor significancia estadística sobre el porcentaje de remoción, ya que tienen pendiente distinta de cero, y si comparamos el valor de la pendiente de las variables tiempo y pH, la variable tiempo tiene una mayor pendiente, lo que indica una mayor significancia. Cabe hacer notar que éste último gráfico le da significancia a las dos variables en estudio, en cambio, el gráfico de Pareto solo le da significancia estadística a la variable Tiempo, aunque el efecto de la variable pH se encuentra justo en el límite de confianza de 95% en este gráfico.

Para el intervalo de pH 7-10, los valores de variables utilizados para el diseño de “screening” son los que se observan en la Tabla 8.

Tabla 8. Valores de variables en estudio.

Variables constantes	Valor		
Masa de matriz sólida (g)	0,2		
Concentración	3 mg L ⁻¹		
Variables estudiadas	Punto mínimo	Punto central	Punto máximo
pH	7	8,5	10
Tiempo de agitación (min)	1	10,5	20

Se realizaron los experimentos diseñados por el programa, los cuales se observan en la Tabla 9 junto con los resultados. Los experimentos se realizan con tres réplicas y los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 31 y 32.

Tabla 9. Resultados de Absorbancia obtenidos.

	pH	Tiempo (min)	Absorbancia
1	7,0	20,0	0,8075
1	10,0	20,0	0,874
1	8,5	10,5	0,893
1	10,0	1,0	0,285
1	8,5	10,5	0,9025
1	7,0	1,0	0,2375
2	7,0	20,0	0,798
2	10,0	20,0	0,855
2	8,5	10,5	0,912
2	10,0	1,0	0,2945
2	8,5	10,5	0,9025
2	7,0	1,0	0,247
3	7,0	20,0	0,798
3	10,0	20,0	0,8455
3	8,5	10,5	0,893
3	10,0	1,0	0,2755
3	8,5	10,5	0,8835
3	7,0	1,0	0,2185
4	7,0	20,0	0,779
4	10,0	20,0	0,874
4	8,5	10,5	0,8645
4	10,0	1,0	0,285
4	8,5	10,5	0,893
4	7,0	1,0	0,228

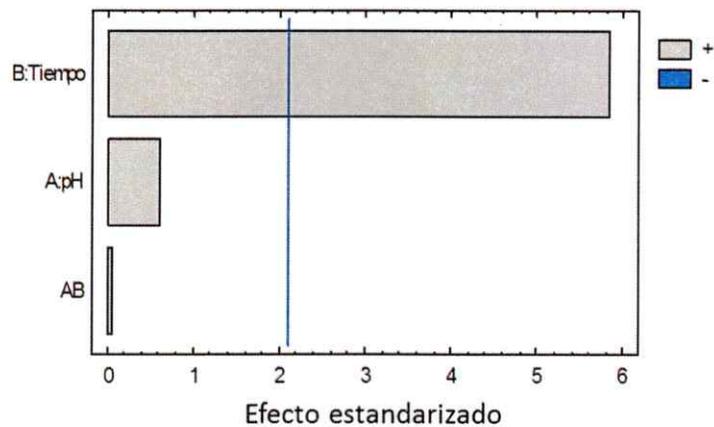


Figura 31. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de Cr (VI) en intervalo pH 7-10.

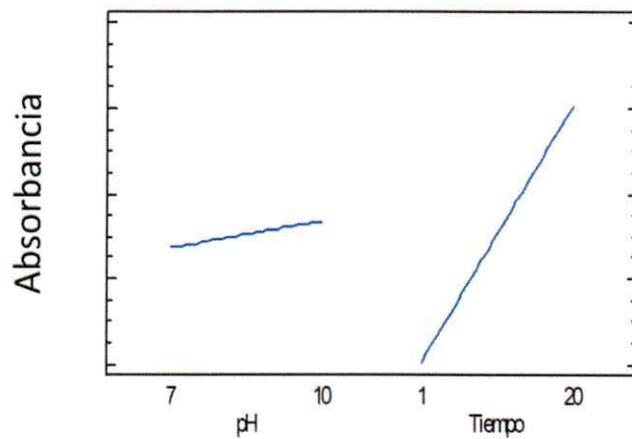


Figura 32. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de Cr (VI) en el intervalo pH 7-10.

De los gráficos obtenidos, se puede observar en el gráfico de Pareto (Figura 31) que la variable tiempo de agitación tiene significancia estadística con un límite de confianza de 95% por sobre la variable pH. En el gráfico de Efectos principales sobre el % de retención se observa pendiente distinta de cero para las dos variables y una mayor pendiente para la variable tiempo en comparación con la variable pH. Esto quiere decir que la variable tiempo tiene una mayor significancia estadística. De los resultados obtenidos en los experimentos diseñados por el programa se puede observar que a 20 minutos de tiempo de agitación y a pH 8,5 se alcanza una mayor absorbancia.

Para corroborar los resultados obtenidos de la optimización de variables se realizó un estudio de univariable del % de Retención en función del pH utilizando la misma concentración de Cr (VI) que fueron realizados los experimentos utilizados en la optimización y un tiempo de agitación de 20 minutos. El resultado del estudio se observa en la Figura 33. En esta Figura se puede observar que el máximo porcentaje de remoción se obtiene a un valor de pH de $8,5 \pm 0,2$.

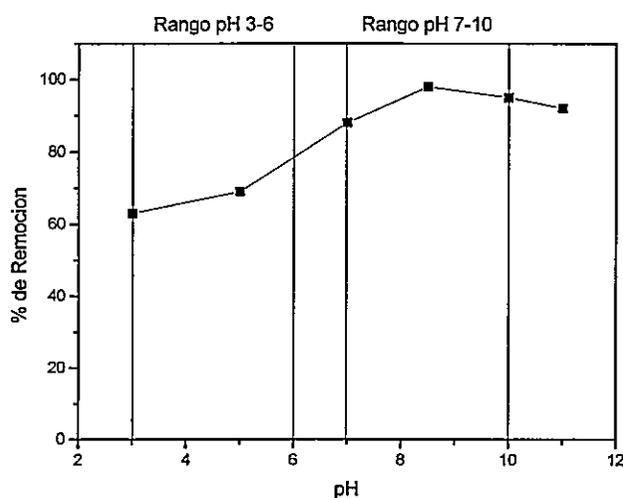


Figura 33. Estudio de efecto de pH sobre la absorbancia utilizando un tiempo de agitación de 20 minutos.

Este estudio de univariable nos permite obtener un valor de pH óptimo ($8,5 \pm 0,2$), y a su vez nos da la posibilidad de afirmar que la especie CrO_4^{2-} es mayormente retenida por la fase sólida en estudio.

Con el valor optimizado de pH se procedió a realizar un segundo estudio de univariable, % de Retención en función del tiempo, para corroborar el resultado obtenido mediante el diseño de "screening", el cual dio como resultado un tiempo de agitación óptimo de 20 minutos. Para esto se agitó una disolución de concentración inicial 30 mg L^{-1} ($3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) de Cr (VI) a pH $8,5 \pm 0,2$ con 0,2 g de fase sólida y se procedió a medir la concentración remanente de Cr (VI) cada 60 segundos y posterior a los 10 minutos se procedió a medir cada diez minutos hasta completar una hora de agitación. Con los datos de concentración remanente de Cr (VI) se obtuvo los % de remoción. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 34.

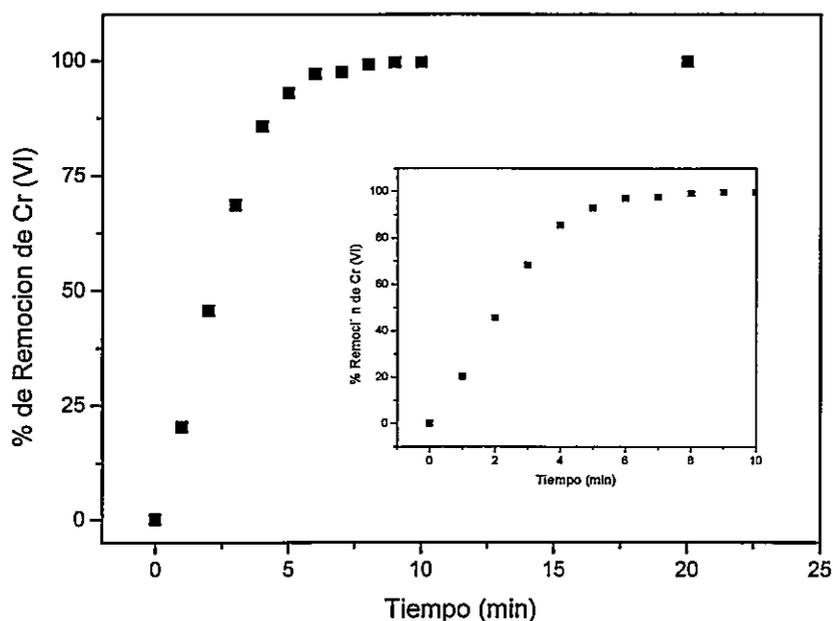


Figura 34. Estudio de % de Remoción de Cr (VI) en función del tiempo a pH 8,5.

En el gráfico de la Figura 34 se puede observar que a una concentración inicial de 30 mg L⁻¹, con un tiempo de agitación de 10 minutos se logra el mayor porcentaje de retención, el cual se mantiene debido a la remoción cuantitativa de Cr (VI) por la matriz polimérica (P4VPyC8), esto quiere decir que a concentraciones menores que 30 mg L⁻¹ con un tiempo de agitación de 10 minutos se logrará un porcentaje de retención máximo. Esto se comprobó realizando la retención de Cr (VI) de concentración 15 mg L⁻¹, en ésta experiencia se obtuvo como resultado un % de retención de 98% después de transcurridos 4 minutos de agitación.

La diferencia entre los valores óptimos de tiempo de agitación obtenidos mediante el diseño de "screening" y el estudio de univariable se puede explicar debido a que las experiencias dadas por el programa STATGRAPHICS solamente hay dos experiencias que se realizan a tiempo de agitación 10,5 minutos, a un solo valor de pH, lo que se puede observar en las Tablas 8 y 10 de las variables en estudio. Esto deja sin incluir en el diseño de "screening" los valores de absorbancia a 10,5 minutos de Tiempo de agitación a los valores extremos de pH de cada intervalo. Por esta razón, el estudio de univariable complementa lo estudiado por el diseño de "screening".

En base a los resultados obtenidos del estudio de "screening" y del estudio de univariable se seleccionó valores de pH y tiempo de agitación para concentración de Cr (VI) iguales o menores a 30 mg L⁻¹ de 8,5±0,2 y 10 minutos.

3.4.2. Arsénico (V)

Para cumplir con los objetivos de la presente tesis, es necesario optimizar las variables de retención, tiempo de agitación y pH, para de este modo obtener una máxima retención de As (V). Para esto se utiliza el software STATGRAPHICS para realizar un “screening” de tipo factorial 2^2 . Previo a esta etapa se realizó estudios previos donde se determinó la cantidad mínima de masa de P4VPyC8 para la medición de la fase sólida por fluorescencia, (0,20 g), siendo ésta la cantidad de P4VPyC8 que se utilizará para los estudios posteriores.

En cuanto a la variable pH, el As (V) presenta varias especies según el pH, H_3AsO_4 , $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-} , (Mohan et al., 2007) lo que se aprecia en la Figura 35. Según la Figura 35 se eligió los intervalos de pH 3-6 y 7-10, estos intervalos fueron elegidos por que es importante realizar la retención de una sola especie y en los puntos intermedios de estos rangos una sola especie es mayoritaria. Por esto, las especies que se quiere retener son $H_2AsO_4^-$ (intervalo pH 3-6) y $HAsO_4^{2-}$ (intervalo pH 7-10). La especie AsO_4^{3-} no se incluyó en el estudio debido a que está presente en un intervalo de pH en el cuál la matriz polimérica puede verse afectada (pH < 3). En el valor central de cada intervalo de pH elegido las especies antes mencionadas se encuentran como solo una especie.

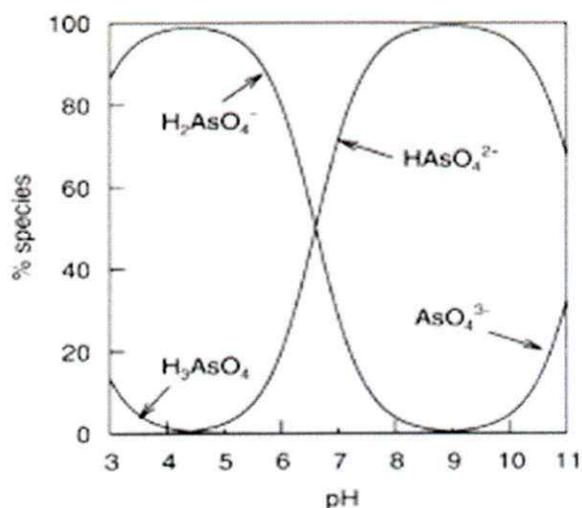


Figura 35. Especies de As según el pH.

Para el estudio de optimización en el intervalo de pH 3-6 se utilizaron los valores que se observan en la Tabla 10.

Tabla 10. Valores de variables en estudio

Variables constantes	Valor		
Masa de matriz sólida (g)	0,2		
Concentración	400 $\mu\text{g L}^{-1}$		
Variables estudiadas	Punto mínimo	Punto Central	Punto Máximo
pH	3	4,5	6
Tiempo de agitación (min)	1	30,5	60

El diseño contempla además 2 puntos centrales y tres réplicas. Se realizan los experimentos diseñados por el programa y los resultados obtenidos se observan en la Tabla 11. El programa nos entrega gráficos de Pareto y gráfico de Efectos principales. Los gráficos mencionados para el intervalo de pH 3-6 se observan en la Figura 36 y 37.

En el gráfico de Pareto (Figura 36) se puede observar el efecto de las variables tiempo de agitación y pH sobre la intensidad de Fluorescencia de As (V), de este gráfico es posible

afirmar que la variable Tiempo de agitación, variable pH y la combinación de los efectos de las variables pH y Tiempo de agitación tienen significancia estadística con un límite de confianza de 95% y todas tienen un efecto positivo. De ellas, la variable tiempo de agitación tiene una mayor significancia estadística. Esta mayor significancia estadística se corrobora con el gráfico de Efectos de las variables sobre la intensidad de fluorescencia de As (V) (Figura 37), donde se puede observar esta variable tiene una mayor pendiente que la variable pH.

Tabla 11. . Resultados de Intensidad de Fluorescencia obtenidos.

	pH	Tiempo (min)	Intensidad de Fluorescencia
1	4,5	30,5	1041
1	3,0	1,0	148
1	6,0	60,0	1602
1	4,5	30,5	961
1	6,0	1,0	180
1	3,0	60,0	961
2	4,5	30,5	1001
2	3,0	1,0	181
2	6,0	60,0	1642
2	4,5	30,5	961
2	6,0	1,0	120
2	3,0	60,0	1002
3	4,5	30,5	1005
3	3,0	1,0	140
3	6,0	60,0	1642
3	4,5	30,5	1041
3	6,0	1,0	180
3	3,0	60,0	921
4	4,5	30,5	961
4	3,0	1,0	180
4	6,0	60,0	1682
4	4,5	30,5	1001
4	6,0	1,0	120
4	3,0	60,0	961

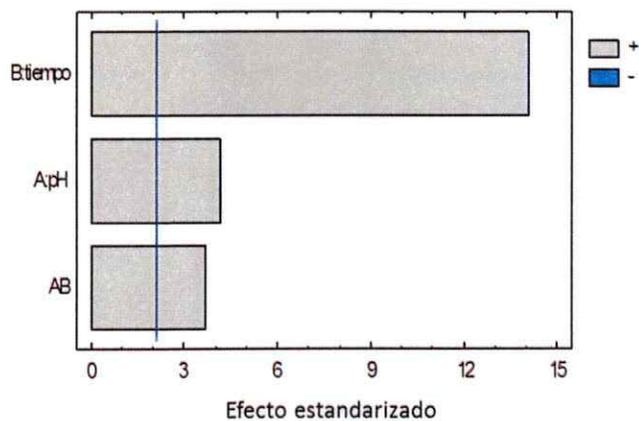


Figura 36. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de As (V) en intervalo pH 3-6.

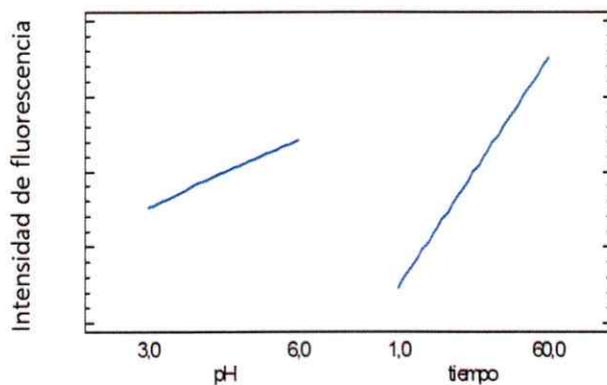


Figura 37 Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de As (V) en el intervalo pH 3-6.



Para el intervalo de pH 7-10 los valores utilizados en el diseño de “screening” se observan en la Tabla 12 y los valores obtenidos se observan en la Tabla 13.

Tabla 12. Valores de variables en estudio.

VARIABLES CONSTANTES	VALOR		
Masa de matriz sólida (g)	0,2		
Concentración	400 µg L ⁻¹		
VARIABLES ESTUDIADAS	PUNTO MÍNIMO	PUNTO CENTRAL	PUNTO MÁXIMO
pH	7	8,5	10
Tiempo de agitación (min)	1	30,5	60

Tabla 13. Resultados de intensidad de fluorescencia obtenidos.

	pH	Tiempo (min)	Intensidad de Fluorescencia
1	7,0	60,0	2803
1	10,0	60,0	3844
1	8,5	30,5	2763
1	10,0	1,0	120
1	8,5	30,5	2803
1	7,0	1,0	180
2	7,0	60,0	2843
2	10,0	60,0	3884
2	8,5	30,5	2723
2	10,0	1,0	180
2	8,5	30,5	2763
2	7,0	1,0	120
3	7,0	60,0	2763
3	10,0	60,0	3804
3	8,5	30,5	2683
3	10,0	1,0	120
3	8,5	30,5	2843
3	7,0	1,0	120
4	7,0	60,0	2803
4	10,0	60,0	3804
4	8,5	30,5	2763
4	10,0	1,0	120
4	8,5	30,5	2763
4	7,0	1,0	180

Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 38 y 39.

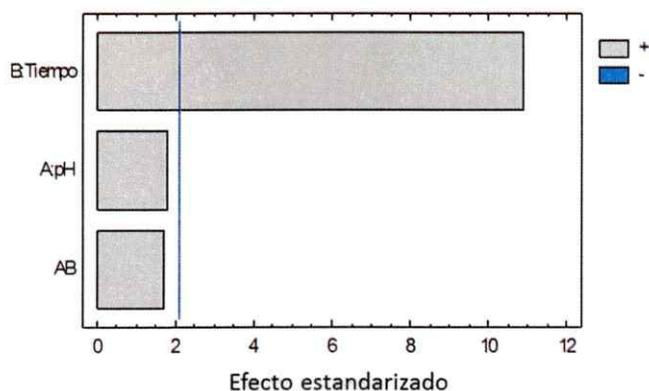


Figura 38. Gráfico de Pareto obtenido por el programa STATGRAPHICS para la preconcentración de As (V) en intervalo pH 7-10.

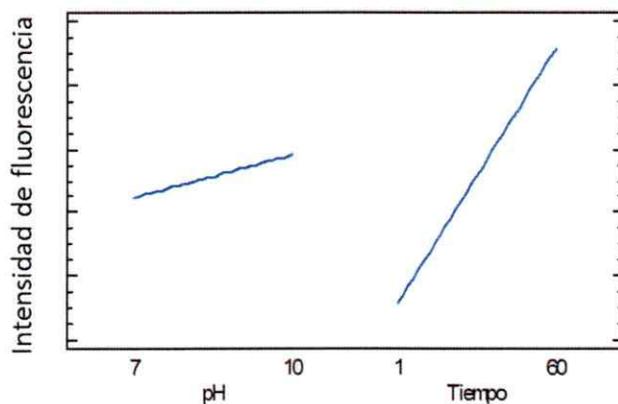


Figura 39. Efectos de variables sobre la absorbancia de preconcentración de As (V) en el intervalo pH 7-10.

Se puede observar en el gráfico de Pareto (Figura 38) que la variable tiempo tiene significancia estadística con un límite de confianza de 95% por sobre la variable pH. En el gráfico de Efectos principales sobre la absorbancia (Figura 39) se observa una mayor pendiente positiva de la variable tiempo en comparación con la variable pH y por lo tanto, tiene una mayor significancia estadística, corroborando lo observado en el gráfico de Pareto. En los resultados obtenidos se observa que a 60 minutos y a un valor de pH de 10 se alcanza una mayor retención.

Para corroborar los resultados obtenidos de la optimización de variables se realizó un estudio de la absorbancia en función del pH utilizando la misma concentración de As (V) que fueron realizados los experimentos utilizados en la optimización y un tiempo de agitación de 60 minutos. El resultado del estudio se observa en la Figura 40.

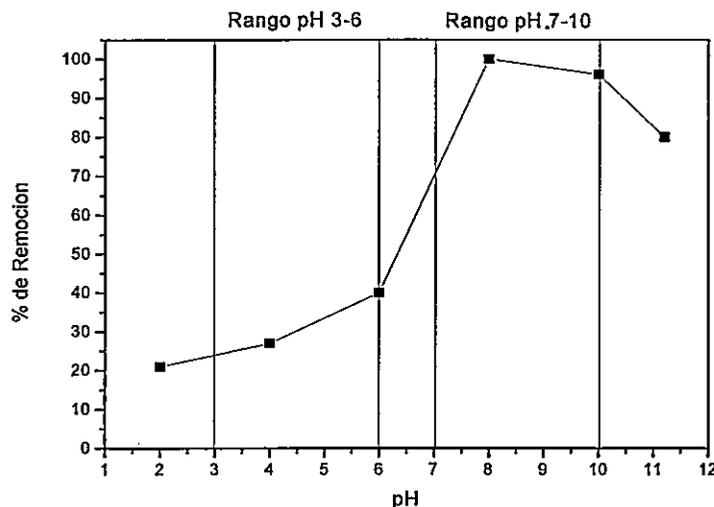


Figura 40. Estudio de efecto de pH sobre el % de Remoción de As (V).

En la Figura 40 se puede observar que el máximo porcentaje de remoción se obtiene a un valor de pH de $8,0 \pm 0,2$. En comparación con los resultados obtenidos en la optimización, en el intervalo 3-6, se observa que efectivamente a $pH 6,0 \pm 0,2$ se obtiene una mayor retención de As (V). En cambio, en el intervalo de pH 7-10 el valor obtenido en la optimización fue el valor de 10, pero, en estudio del efecto de pH se observa que el valor de pH óptimo para una máxima retención es $8,0 \pm 0,2$. Posterior a este estudio se realizó un estudio del % de Retención en función del tiempo para corroborar el resultado obtenido mediante el diseño de "screening", el cual dio como resultado un tiempo de agitación óptimo de 60 minutos. Para esto se agitó una disolución de concentración inicial $600 \mu g L^{-1}$ de As (V) a $pH 8,0 \pm 0,2$ con 0,4 g de fase sólida y se procedió a medir la concentración remanente de Cr (VI) cada 15 minutos hasta completar una hora de agitación. Con los datos de concentración remanente de As (V) se obtuvo los % de Remoción. Los resultados obtenidos se observan en la Figura 41.

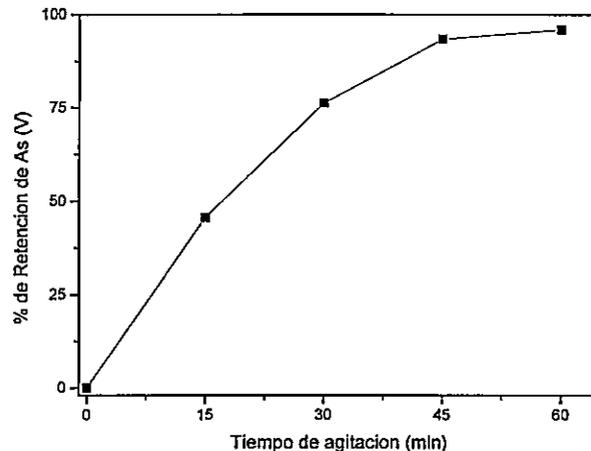


Figura 41. Estudio de % de Remoción de As (V) en función del tiempo.

En el gráfico de la Figura 41 se puede observar que a una concentración inicial de $600 \mu\text{g L}^{-1}$ a un tiempo de agitación de 60 minutos se logra el mayor porcentaje de retención. Esto quiere decir que a concentraciones menores que $600 \mu\text{g L}^{-1}$ con un tiempo de agitación de 1 hora se logrará un porcentaje de retención máximo. Por lo tanto los valores obtenidos de la optimización de las variables pH y tiempo de agitación son de pH $8,0 \pm 0,2$ y tiempo de agitación de 60 minutos para concentración de As (V) iguales o menores a $600 \mu\text{g L}^{-1}$.

3.4.3. Complejos de Pb (II)-ASS

Se optimizó la preconcentración de Pb (II) al estado de complejo Pb (II)-ASS mediante una optimización de las variables químicas y de preconcentración del complejos; concentración de ligante, pH, tiempo de agitación y masa de matriz polimérica con el objetivo de disminuir los límites de determinación y cuantificación para determinar concentraciones más bajas de Pb (II). Para este estudio de optimización se utilizó el software STATGRAPHICS para realizar un diseño experimental "screening" de tipo factorial 2^4 con variables pH, concentración de ligante, masa de adsorbente y tiempo de agitación. Para esto se eligieron las variables: pH en un intervalo de 4 y 6,5 como valores extremos, masa de adsorbente entre 0,1 y 0,2 g, concentración de ligante 1×10^{-4} y 1×10^{-5} mol L^{-1} y tiempo de agitación 5-15 minutos. En la elección de los valores extremos del intervalo de pH a estudiar se tomó en consideración que a pH 7 el Pb (II) precipita, por esto el límite superior de intervalo de pH fue 6,5. La variable respuesta es la intensidad de fluorescencia de Pb (II)-ASS preconcentrado. Para las distintas experiencias se utilizó 30 mg L^{-1} de Pb (II) adicionado. El diseño del "screening" contempla además 1 puntos central y una réplica. El software entrega gráfico de Pareto, gráfico de interacción y gráfico de superficie de respuesta estimada.

El gráfico de Pareto da cuenta de las variables o de las combinaciones de ellas que tengan mayor efecto sobre la señal analítica y cuáles de ellas son estadísticamente significativas. Luego de realizadas las experiencias de acuerdo al programa, éste entrega el gráfico de Pareto que se observa en la Figura 42.

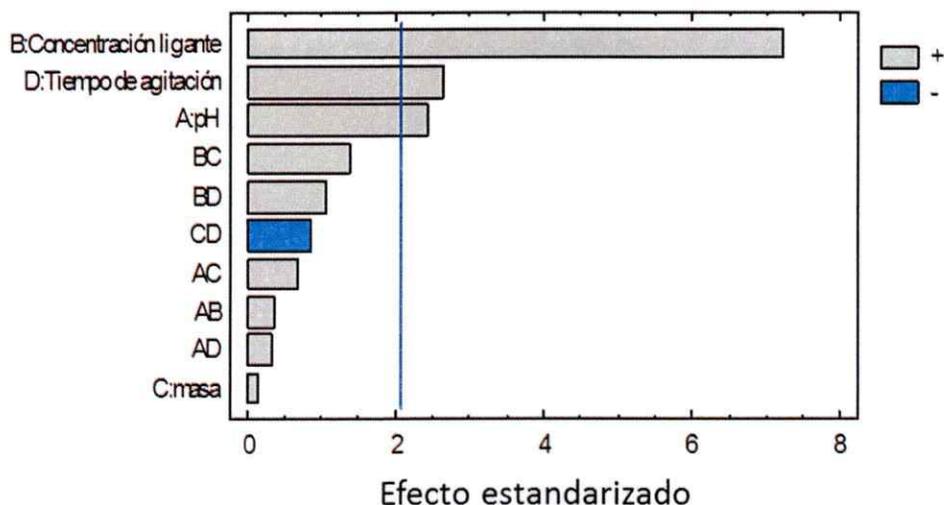


Figura 42. Gráfico de Pareto para la preconcentración del complejo Pb (II)-ASS.

En el gráfico de Pareto de la Figura 42 se observa que las variables concentración de ligante, tiempo de agitación y pH tienen un efecto estadísticamente significativo, siendo el más importante la concentración del ligante.

El gráfico de efectos principales también nos indica la significancia estadística de cada variable sobre la intensidad de fluorescencia, donde una mayor pendiente de la variable indica una mayor significancia estadística. En el gráfico de la Figura 43 se observa la intensidad de fluorescencia de los complejos como una función de cada variable experimental en estudio, cada una de las variables, exceptuando masa de matriz polimérica,

varía desde su nivel más bajo a su nivel más alto, en cambio la variable masa de adsorbente se mantiene constante en sus valores centrales. Por lo anterior, al igual que en el gráfico de Pareto, las variables concentración del ligante, tiempo de agitación tienen significancia estadística sobre la intensidad de fluorescencia del complejo de Pb (II)-ASS, y entre estas variables la concentración del ligante tiene una mayor significancia estadística. En cambio la variable masa de matriz polimérica tiene la menor significancia estadística.

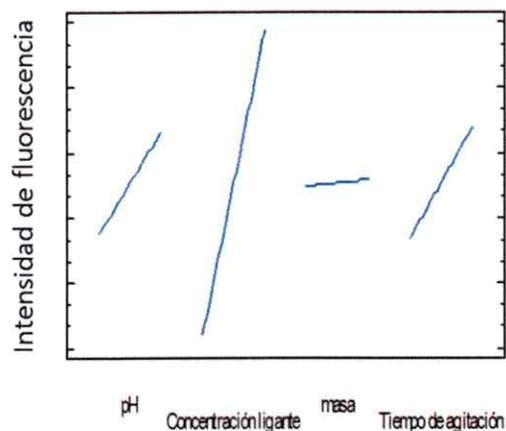


Figura 43. Gráfico de efectos principales para la preconcentración del complejo Pb (II)-ASS.

Los gráficos de Pareto y el de efectos principales indican que las variables concentración del ligante, tiempo de agitación y pH son las variables que tienen efecto estadístico significativo sobre la preconcentración del complejo de Pb (II)-ASS.

El gráfico de superficie de respuesta estimada (Figura 44) muestra la variable respuesta como una función del pH y de la concentración del ligante, manteniendo constante la masa de matriz polimérica y el tiempo de agitación, 0,15 g y 10 minutos. Es

posible observar que la variable respuesta tiene un mayor valor a pH 6,5, concentración del ligante 1×10^{-4} mol L⁻¹, masa de adsorbente 0,15 g y tiempo de agitación 10 minutos. Estos serían los valores óptimos de las variables para obtener un mayor porcentaje de preconcentración de los complejos de Pb (II)-ASS.

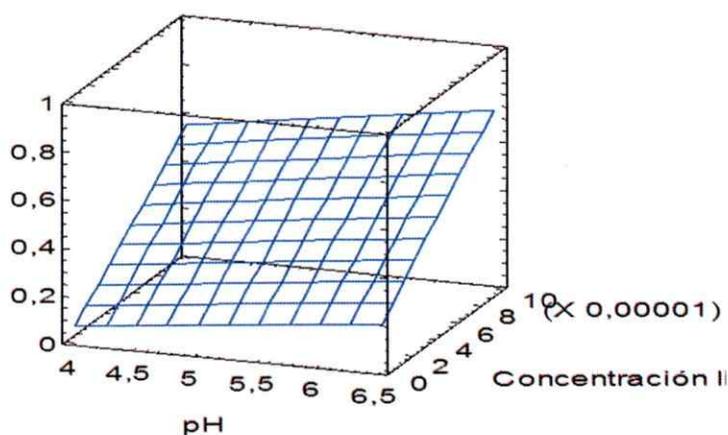


Figura 44. Superficie de respuesta para preconcentración de Pb, variables pH y concentración de ligante.

3.4.4. Complejos de Cd (II)-ASS.

Se optimizó la preconcentración de éstos mediante una optimización de las variables de preconcentración de los complejos; concentración de ligante, pH, tiempo de agitación y masa de matriz polimérica con el objetivo de mediante la optimización poder disminuir los límites de determinación y cuantificación para que el método analítico sirva para determinar concentraciones más bajas de Pb (II). Para esto se eligieron las variables: pH en un intervalo con valores extremos de 4 y 6,5, masa de matriz polimérica entre 0,1 y 0,2 g, concentración

de ligante 1×10^{-4} y 1×10^{-5} mol L⁻¹ y tiempo de agitación 5-15 minutos. En la elección del intervalo de pH a estudiar se tomó en consideración que a pH 7 el Pb (II) precipita, por esto el límite superior de intervalo de pH fue 6,5. Para este estudio de optimización se utilizó el software STATGRAPHICS para realizar un diseño experimental “screening” de tipo factorial 2⁴ con variables pH, concentración de ligante, masa de matriz polimérica y tiempo de agitación. La variable respuesta es la intensidad de fluorescencia del complejo Pb (II)-ASS preconcentrado. Para las distintas experiencias se utilizó 30 mg L⁻¹ de Pb (II) adicionado. El diseño del “screening” contempla además 1 punto central y una réplica. El software entrega gráfico de Pareto, gráfico de interacción y gráfico de superficie de respuesta estimada.

El gráfico de Pareto da cuenta de las variables o de las combinaciones de ellas que tengan mayor efecto sobre la señal analítica y cuáles de ellas son estadísticamente significativas. Luego de realizadas las experiencias que nos pide el programa, éste nos entrega el gráfico de Pareto que se observa en la Figura 45.

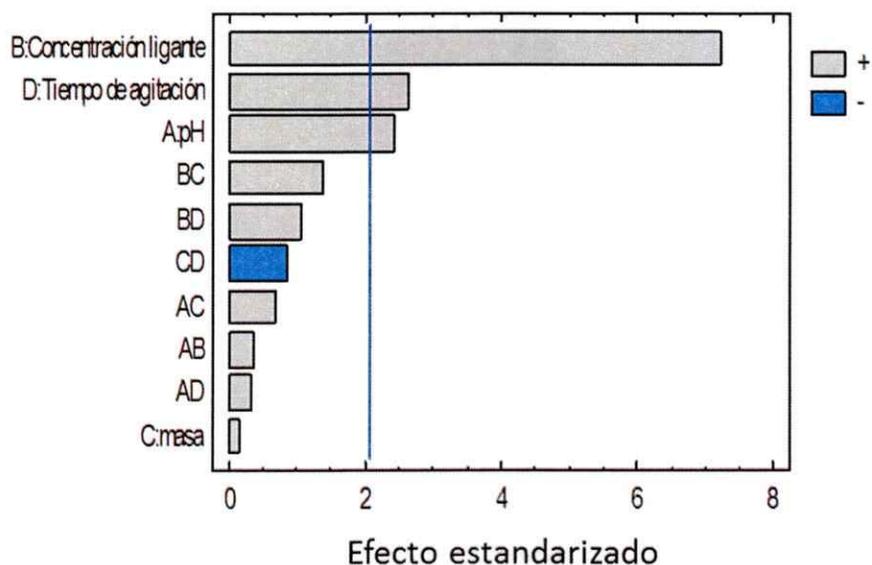


Figura 45. Gráfico de Pareto para la preconcentración del complejo Cd (II)-ASS.

En el gráfico de Pareto de la Figura 45 se observa que las variables pH, tiempo de agitación y concentración de ligante tienen un efecto estadísticamente significativo, siendo el más importante la concentración del ligante.

El gráfico de efectos principales también nos indica la significancia estadística de cada variable sobre la intensidad de fluorescencia, donde una mayor pendiente de la variable indica una mayor significancia estadística. En el gráfico de la Figura 46 se observa la intensidad de fluorescencia de los complejos como una función de cada variable experimental en estudio, cada una de las variables, exceptuando masa de matriz polimérica, varía desde su nivel más bajo a su nivel más alto, en cambio la variable masa de adsorbente se mantiene constante en sus valores centrales. Por lo anterior, al igual que en el gráfico de

Pareto, las variables concentración del ligante, tiempo de agitación tienen significancia estadística sobre la intensidad de fluorescencia del complejo Cd (II)-ASS, y entre estas variables la variable concentración del ligante tiene una mayor significancia estadística. En cambio la variable masa de adsorbente tiene la menor significancia estadística.

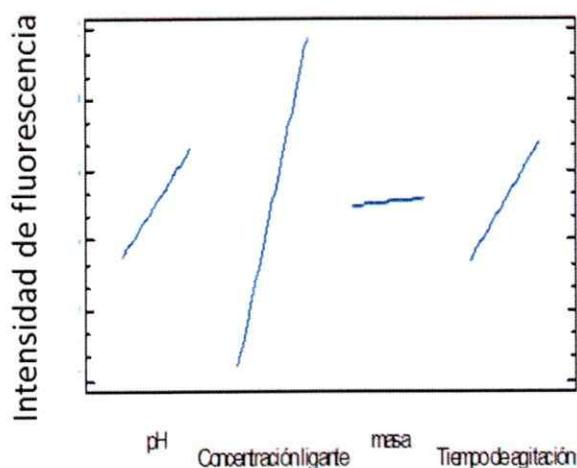


Figura 46. Gráfico de efectos principales para la preconcentración del complejo Cd (II)-ASS en función de la intensidad de fluorescencia.

Los gráficos de Pareto y el de efectos principales indican que las variables concentración del ligante, tiempo de agitación y pH son las variables que tienen efecto estadístico significativo sobre la preconcentración de los complejos de Cd.

El gráfico de superficie de respuesta estimada (Figura 47) muestra la variable respuesta como una función del pH y de la concentración del ligante, manteniendo constante la masa de matriz polimérica y el tiempo de agitación, 0,15 g y 10 minutos. Es posible observar que la variable respuesta tiene un mayor valor a pH 6,5, concentración del ligante 1×10^{-4} mol L⁻¹, masa de matriz polimérica 0,15 g y tiempo de agitación 10 minutos.

Estos serían los valores óptimos de las variables para obtener un mayor porcentaje de preconcentración del complejo Cd (II)-ASS.

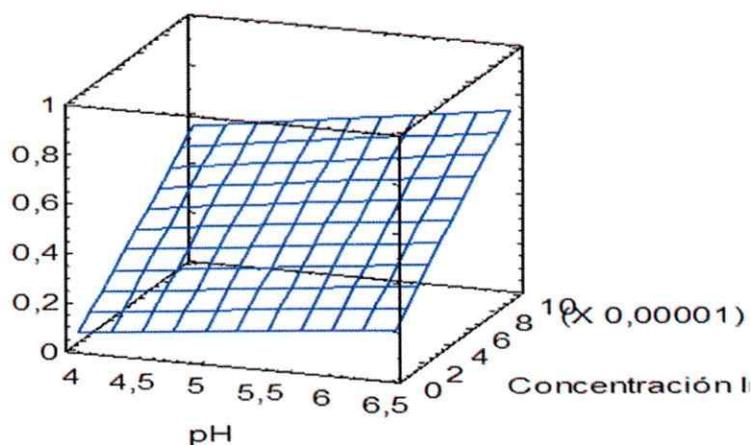


Figura 47. Superficie de respuesta para preconcentración del complejo Cd (II)-ASS, variables pH y concentración de ligante.

3.5. Isotermas de adsorción

3.5.1. Preconcentración de especies aniónicas de Cr (VI).

La retención de Cr (VI) se evalúa por diferencia, mediante espectrofotometría UV-vis, debido al intervalo de concentraciones utilizado $10\text{-}300\text{ mg L}^{-1}$. Los resultados de retención obtenidos se evalúan mediante modelos de adsorción. Los modelos utilizados son: Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich.

El modelo de Langmuir describe los datos experimentales producidos en el equilibrio en las superficies homogéneas y se utiliza para estimar la capacidad máxima de adsorción. El modelo supone que la adsorción ocurre en sitios localizados sobre la superficie, cada sitio puede retener sólo una molécula de las especies adsorbidas, la energía de adsorción es la misma en todos los sitios, no hay fuerza de interacción entre las

moléculas adyacentes de soluto y la adsorción de moléculas está limitada a la formación de una monocapa. La expresión lineal del modelo es:

$$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^\circ b} \right) + \left(\frac{1}{Q^\circ} \right) * C_e$$

Donde: C_e es la concentración de soluto en equilibrio (mg/L); q_e , concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g); Q° , es la capacidad de adsorción de la monocapa (mg/g) y b es la constante relacionada con el calor de adsorción.

El modelo de Freundlich representa el proceso de adsorción no ideal de formación de multicapas sobre superficies heterogéneas; considerando que los sitios de adsorción son ocupados primero por enlaces fuertes y que la fuerza del enlace decrece al incrementar la ocupación de sitios de adsorción; el modelo se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Donde: C_e es la concentración de soluto en equilibrio (mg/L); q_e , concentración de soluto adsorbido por unidad en peso de adsorbente (mg/g); K_f , es la constante de capacidad de adsorción relativa (mg/g) y $1/n$ es la intensidad de la constante de adsorción.

El modelo de Dubinin-Radushkevich se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln Q_{DR}$$

Donde q_e es la capacidad de adsorción del ión metálico (mg/g), K es la constante de capacidad (mg/g), ε es el potencial Polanyi y Q_{DR} es la capacidad de sorción (mg/g).

Las isothermas de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich para la retención de Cr (VI) se pueden observar en las Figuras 48b, 48c, y 48d. Los parámetros de Langmuir, Freundlich y Dubinin-Radushkevich son obtenidos de las pendientes e interceptos de los gráficos de cada modelo aplicado. Las constantes y los correspondientes coeficientes de correlación son presentados en la Tabla 14.

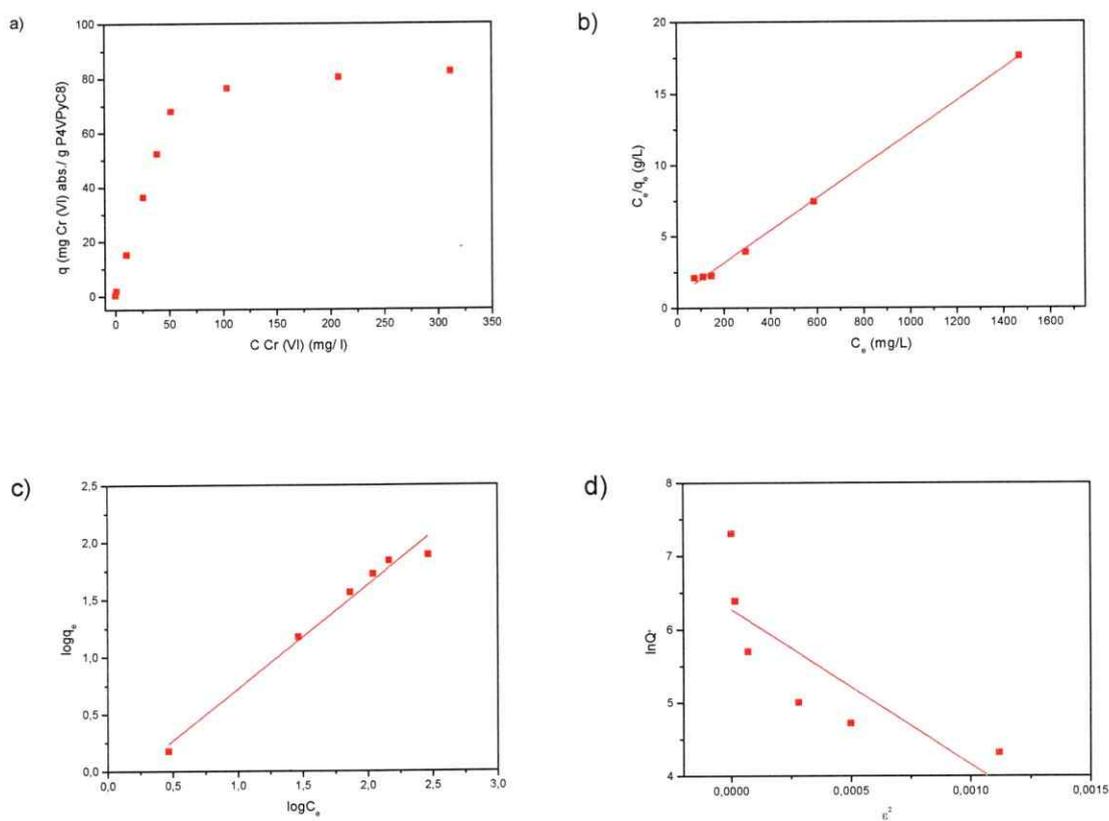


Figura 48. Isothermas de adsorción de Cr (VI) a) Isotherma de adsorción, b) Isotherma de Langmuir, c) Isotherma de Freundlich y d) Isotherma de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 14. Constantes de adsorción para preconcentración de Cr (VI).

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^{\circ}b}\right) + \left(\frac{1}{Q^{\circ}}\right) * C_e$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$			$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln Q_{DR}$		
Metal	Q° (mg/g)	B (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2	Q_{DR} (mg/g)	$K \times 10^3$ (kJ ² /mol ²)	R^2
Cr (VI)	88,42	0,0144	0,9977	0,6311	1,102	0,9754	524,9	-2,124	0,5753

La modelización de la isoterma de adsorción mediante la ecuación de Langmuir permitió estimar la capacidad máxima de adsorción de P4VPyC8 como 88,42 mg Cr (VI)/g P4VPyC8 a pH 8,5±0,2. Además se calculó el factor de separación (R_L), el cuál es una constante adimensional, que es calculada mediante la siguiente ecuación:

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_i}$$

El valor del factor de separación nos indica si la isoterma es irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), linear ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$) (Kadirvelu et al., 2005). Con el valor de b obtenido en la aplicación del modelo de Langmuir para los resultados obtenidos en la isoterma, el factor de separación calculado fue de 0,044. Este valor de factor de separación nos indica que el proceso de retención de las especies de Cr (VI) en P4VPyC8 es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado.

En el análisis del modelo de Freundlich se calculó el valor de $1/n$, obteniéndose un valor < 1 , lo que indica que el proceso de retención de las especies de Cr (VI) en P4VPyC8 es favorable (Aksu et al., 1999), lo que apoya lo indicado por el modelo de Langmuir.

En el análisis del modelo de Dubinin-Radushkevich se calculó el valor de energía libre de retención media E de acuerdo a la siguiente fórmula:

$$E = \frac{1}{\sqrt{-2K}}$$

El valor obtenido fue de $15,34 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que indica que el proceso de retención de Cr (VI) por P4VPyC8 puede explicarse por un proceso de quimisorción o intercambio iónico ($9\text{-}16 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Saeed et al., 2003).

3.5.2. Isotermas de adsorción para la retención de especies aniónicas de As (V).

Se realizó la retención de As (V) por P4VPyC8 a diversas concentraciones iniciales de As (V) (Figura 49a). La isoterma de adsorción se analizó mediante la aplicación de los modelos de adsorción descritos anteriormente. Los resultados de los análisis con estos modelos se observan en las Figuras 49 b, c y d. Los valores obtenidos para cada modelo se observan en la Tabla 15.

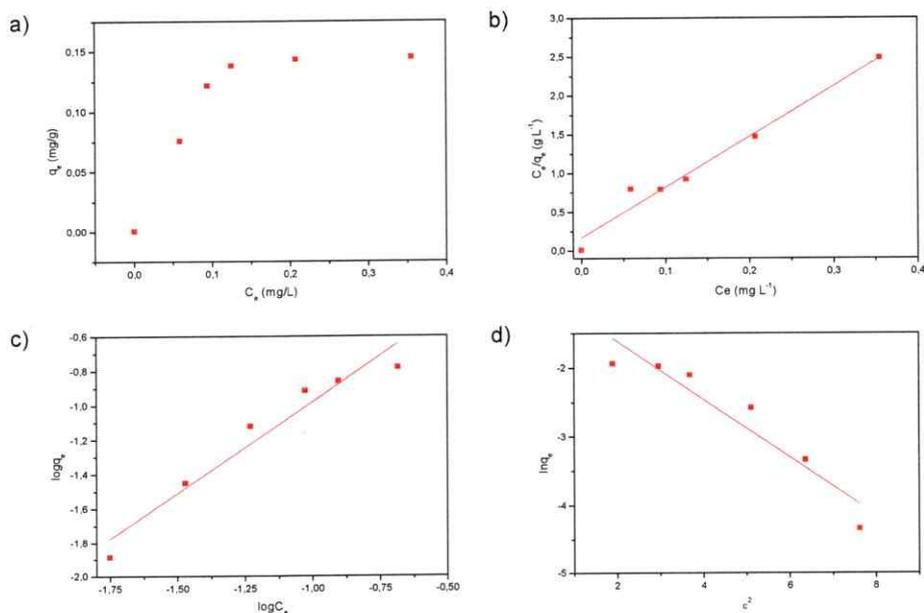


Figura 49. Isotermas de adsorción de As (V) a) Isoterma de adsorción, b) Isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich y d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Tabla 15. Constantes de adsorción para preconcentración de As (V).

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^{\circ}b}\right) + \left(\frac{1}{Q^{\circ}}\right) * C_e$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$			$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln Q_{DR}$		
Metal	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	N	R^2	Q_{DR} (mg/g)	K (kJ ² /mol ²)	R^2
As (V)	0,154	1,0004	0,9669	1,201	1,0647	0,9291	0,4586	-0,422	0,8775

Como se mencionó anteriormente, el valor del factor de separación nos indica si la isoterma es irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$). Con el valor de b obtenido en la aplicación del modelo de Langmuir para los resultados obtenidos en la isoterma, el factor de separación calculado fue de 0,741. Este valor de factor de separación nos indica que el proceso de retención de las especies de As (V) en P4VPyC8 es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado.

En el análisis del modelo de Freundlich se calculó el valor de $1/n$, obteniéndose un valor < 1 , lo que indica que el proceso de retención de las especies de As (V) en P4VPyC8 es favorable, lo que apoya lo indicado por el modelo de Langmuir.

3.5.3. Isotermas de adsorción para la retención de complejo Cd (II)-ASS

Se realizó la retención de complejo de Cd (II)-ASS por P4VPyC8 a diversas concentraciones iniciales de Cd (II) (Figura 50a). La isoterma de adsorción se analizó mediante la aplicación de los modelos de adsorción descritos anteriormente. Los resultados de los análisis con estos modelos se observan en las Figuras 50 b, c y d. Los valores obtenidos para cada modelo se observan en la Tabla 16.

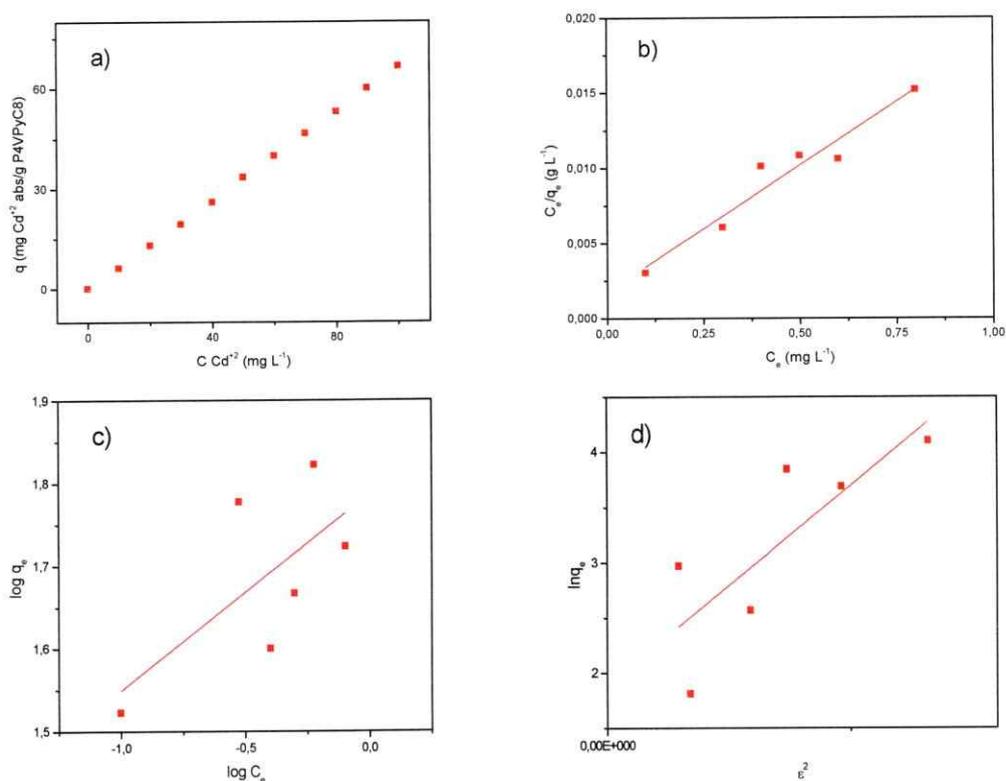


Figura 50. Isotermas de adsorción: a) preconcentración de Cd (II)-ASS, b) Isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich y d) Isoterma de Dubinin-Radushkevich.

Los valores obtenidos para cada modelo se observan en la Tabla 16.

Tabla 16. Constantes de adsorción para preconcentración de Cd (II)-ASS

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^\circ b}\right) + \left(\frac{1}{Q^\circ}\right) * C_e$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$			$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln Q_{DR}$		
Metal	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2	Q_{DR} (mg/g)	K (kJ ² /mol ²)	R^2
Cd(II)- ASS	59,52	10,50	0,9244	60,98	4,21	0,3191	6,50	1,81	0,5599

Como se mencionó anteriormente, el valor del factor de separación nos indica si la isoterma es irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$). Con el valor de b obtenido en la aplicación del modelo de Langmuir para los resultados obtenidos en la isoterma, el factor de separación calculado fue de 0,08. Este valor de factor de separación nos indica que el proceso de retención del complejo Cd (II)-ASS en P4VPyC8 es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado.

En el análisis del modelo de Freundlich se calculó el valor de $1/n$, obteniéndose un valor < 1 , lo que indica que el proceso de retención del complejo Cd (II)-ASS en P4VPyC8 es favorable, lo que apoya lo indicado por el modelo de Langmuir.

Por los coeficientes de correlación obtenidos para cada modelo se observa que el modelo de Langmuir es el que tiene el valor más alto de correlación y por lo tanto el que mejor explica el proceso de adsorción del complejo de Cd (II)-ASS por la matriz polimérica.

3.5.4. Isotermas de adsorción para la retención de complejo Pb (II)-ASS

Se realizó la preconcentración del complejo de Pb (II)-ASS por P4VPyC8 a diversas concentraciones iniciales de Pb (II) (Figura 51a). La isoterma de adsorción se analizó mediante la aplicación de los modelos de adsorción descritos anteriormente. Los resultados de los análisis con estos modelos se observan en las Figuras 51 b, c y d. Los valores obtenidos para cada modelo se observan en la Tabla 17.

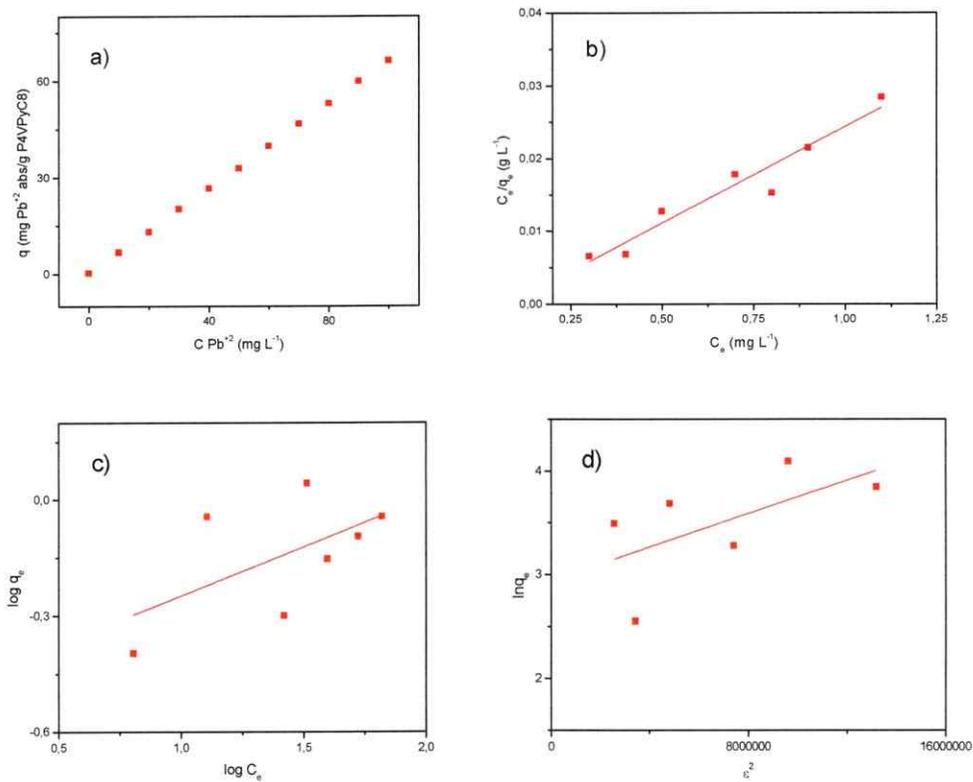


Figura 51. Isotermas de adsorción: a) preconcentración de Pb (II)-ASS, b) isoterma de Langmuir, c) Isoterma de Freundlich.

Tabla 17. Constantes de adsorción para preconcentración de Pb (II)-ASS.

	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich		
	$\frac{C_e}{q_e} = \left(\frac{1}{Q^{\circ}b}\right) + \left(\frac{1}{Q^{\circ}}\right) * C_e$			$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$			$\ln q_e = K\varepsilon^2 + \ln Q_{DR}$		
Metal	Q° (mg/g)	b (L/mg)	R^2	K_f (mg/g)	n	R^2	Q_{DR} (mg/g)	K (kJ ² /mol ²)	R^2
Pb(II)- ASS	37,74	11,52	0,9214	3,18	3,96	0,2042	18,78	8,05x10 ⁻⁸	0,2087

Como se mencionó anteriormente, el valor del factor de separación nos indica si la isoterma es irreversible ($R_L = 0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L = 1$) o desfavorable ($R_L > 1$). Con el valor de b obtenido en la aplicación del modelo de Langmuir para los resultados obtenidos en la isoterma, el factor de separación calculado fue de 0,07. Este valor de factor de separación nos indica que el proceso de retención del complejo Pb (II)-ASS en P4VPyC8 es favorable en todo el intervalo de concentración estudiado. De los factores de correlación obtenidos se observa que el modelo de Langmuir es el que mejor explica el comportamiento del proceso de adsorción del complejo Pb (II)-ASS. En cambio los factores de correlación de los otros modelos son muy bajos por lo cual los valores de sus constantes obtenidos no son confiables.

3.6. Desarrollo de método de determinación de metales

3.6.1. Cr (VI)

Para esto se evaluó la fase sólida con distintas concentraciones mediante espectrofotometría UV-vis para Cr (VI). Se utilizó P4VPyC8 debido a que, como se explicó anteriormente, es posible empaquetarla en una celda de 1 mm de paso óptico para poder medir la fase sólida por espectrofotometría UV-vis. Las lecturas obtenidas se observan en la Figura 52, en la cual es posible apreciar una correlación lineal entre la concentración inicial de Cr (VI) y la absorbancia de la fase sólida a longitud de onda de 620 nm desde una concentración de 200 a 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. La curva de calibración y los parámetros analíticos de este método se presentan en la Figura 53 y en la Tabla 18 respectivamente.

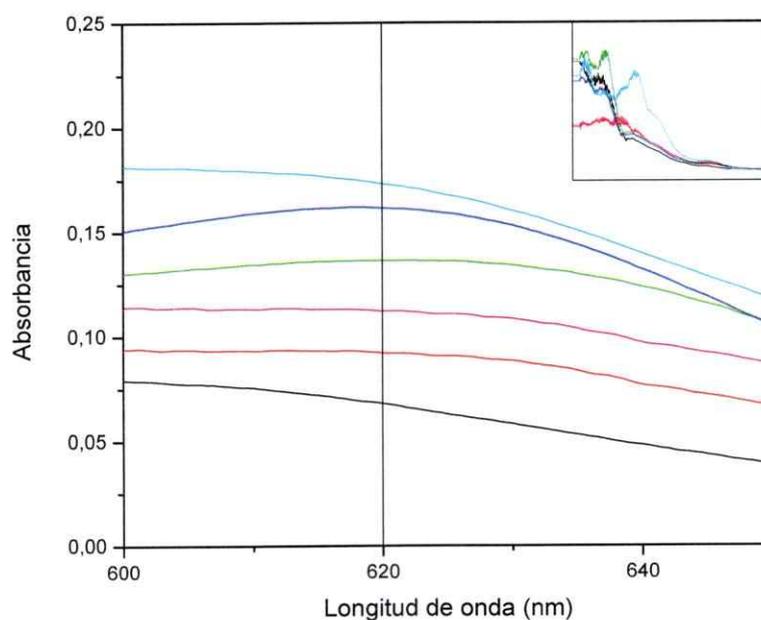


Figura 52. Espectros UV-vis de P4VPyC8-Cr (VI) a distintas concentraciones.

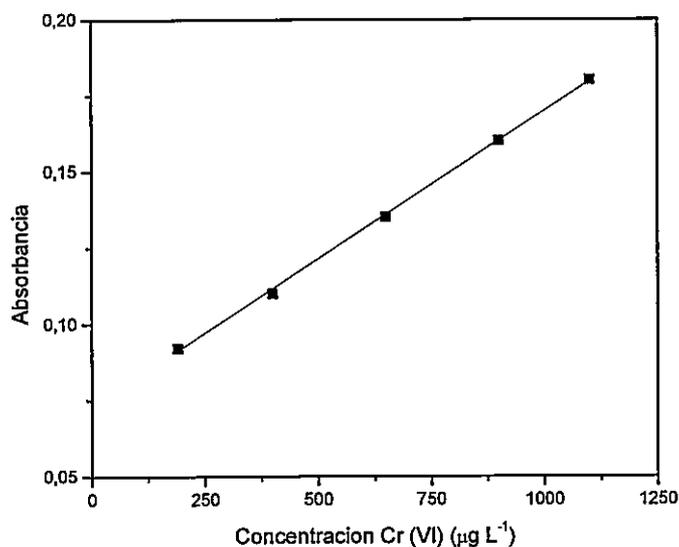


Figura 53. Curva de calibración para la determinación de Cr (VI) en fase sólida.

Tabla 18. Parámetros analíticos del método de determinación en fase sólida de Cr (VI).

$y = 0,125 + 0,01094x$	$R^2 = 0,9766$
Límite de detección LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	270
Límite de cuantificación LC [$\mu\text{g L}^{-1}$]	310
Rango de determinación RD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	310 – 970
Desviación estándar relativa %	4,32

3.6.2. As (V)

Para el estudio de la determinación de As (V) en fase sólida se utilizó fluorescencia, debido a que en estudios previos se observó que la matriz polimérica presenta fluorescencia cuando es medida a longitudes de onda de excitación y emisión de 548 y 559 nm, respectivamente. La fluorescencia de la matriz polimérica medida a longitudes de onda mencionadas anteriormente disminuye en forma lineal a medida que aumenta la concentración de As (V) retenida en la matriz polimérica, lo que puede observarse en la Figura 54. Los parámetros analíticos de este método se presentan en la Tabla 19.

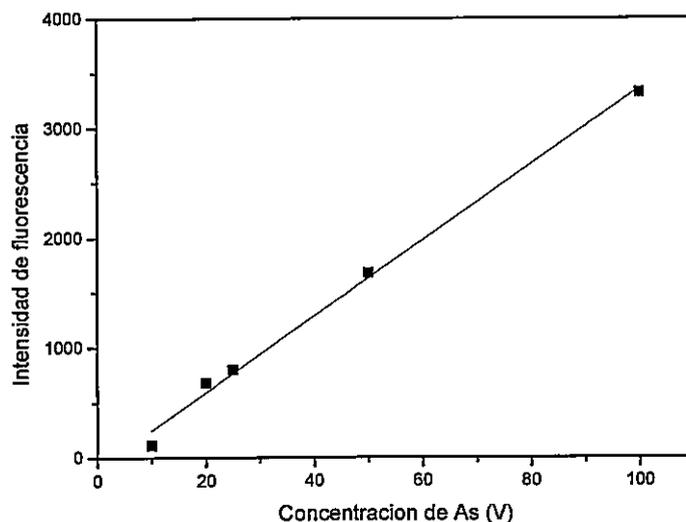


Figura 54. Curva de calibración para la determinación de As (V) en fase sólida.

Tabla 19. Parámetros analíticos del método de determinación en fase sólida de As (V).

$y = 79,1 + 33,51x$	$R^2 = 0,9909$
Límite de detección LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	2,24
Límite de cuantificación LC [$\mu\text{g L}^{-1}$]	6,80
Rango de determinación RD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	6,80 – 90,0
Desviación estándar relativa %	0,68

3.6.3. Cd (II) al estado de complejo.

Para el estudio de la determinación de Cd (II) en fase sólida se utilizó fluorescencia, debido a que en estudios previos se observó que la matriz polimérica presenta fluorescencia cuando es medida a longitudes de onda de excitación 248 nm, respectivamente. La fluorescencia de la matriz polimérica medida a longitudes de onda mencionadas anteriormente aumenta en forma lineal a medida que aumenta la concentración de Cd (II) retenida en la matriz polimérica, lo que puede observarse en la Figura 55. Los parámetros

analíticos de este método se presentan en la Tabla 20. La curva de calibración obtenida se observa en la Figura 56.

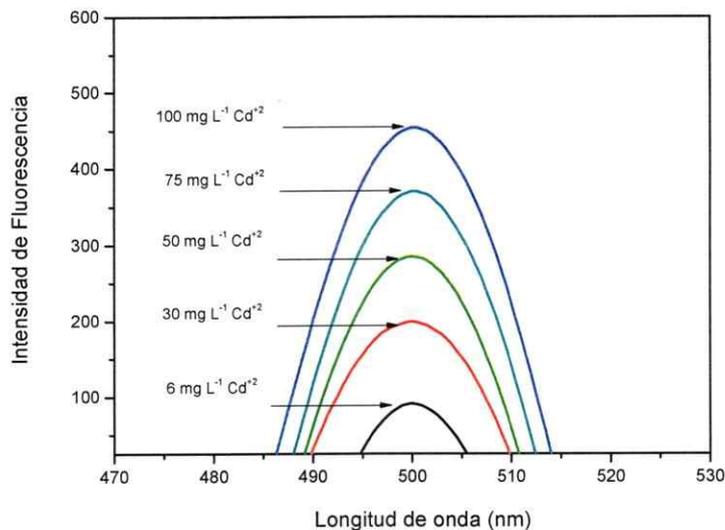


Figura 55. Fluorescencia de P4VPyC8 con cantidades crecientes de Cd (II) al estado de complejo.

Tabla 20. Parámetros analíticos de determinación en fase sólida de Cd (II) a estado de complejo.

$y = 78,97 + 3,82x$	$R^2 = 0,991$
Límite de detección LD [mg L^{-1}]	0,078
Límite de cuantificación LC [mg L^{-1}]	0,260
Rango de determinación RD [mg L^{-1}]	0,26 – 95
Desviación estándar relativa %	0,11

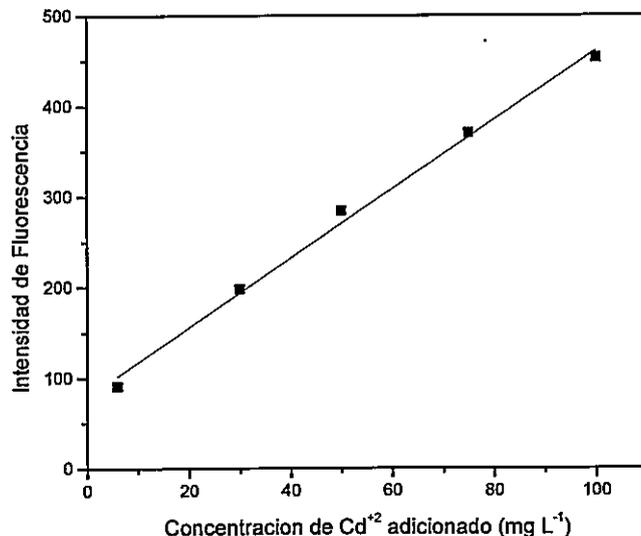


Figura 56. Curva de calibración en fase sólida de Cd (II) al estado de complejo.

3.6.4 Pb (II) al estado de complejo.

Para el estudio de la determinación de Pb (II) en fase sólida se utilizó fluorescencia, debido a que en estudios previos se observó que la matriz polimérica presenta fluorescencia cuando es medida a longitudes de onda de excitación de 248 nm, respectivamente. El intervalo de concentración de Pb (II) utilizado es de 6-100 mg L⁻¹. Los resultados obtenidos se observa en la Figura 57, en ella se puede observar un aumento de la intensidad de fluorescencia de la matriz polimérica a medida que la cantidad de complejo Pb (II)-ASS preconcentrado es mayor. Estos resultados se grafican en un gráfico de intensidad de fluorescencia en función de la concentración de complejo preconcentrado. A cada una de las intensidades de fluorescencia se le resta el blanco. El gráfico y los parámetros analíticos obtenidos se muestran a continuación.

La curva de calibración obtenida se observa en la Figura 58 y los parámetros analíticos en la Tabla 21.

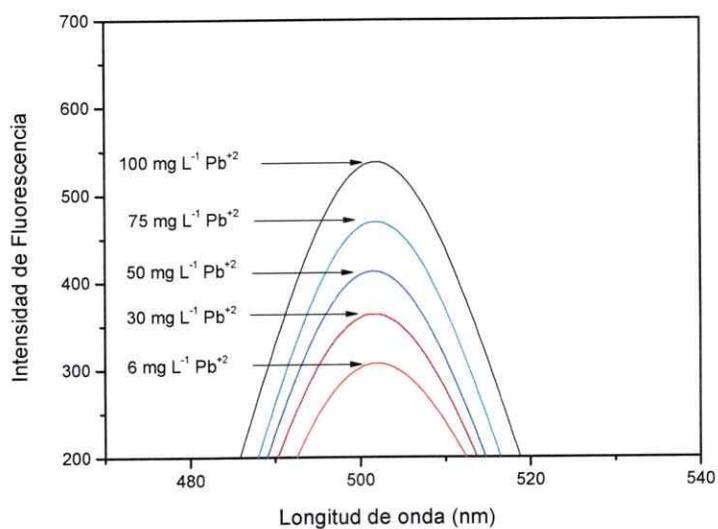


Figura 57. Fluorescencia de P4VPyC8 con cantidades crecientes de Pb (II) al estado de complejo.

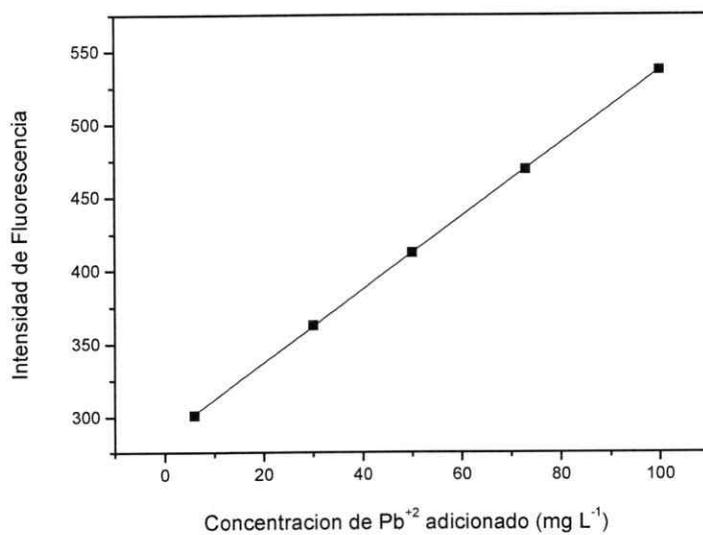


Figura 58. Curva de calibración en fase sólida de Pb (II) al estado de complejo.

Tabla 21. Parámetros analíticos de determinación en fase sólida de Pb (II) al estado de complejo.

$y = 616,9 + 2,53x$	$R^2 = 0,997$
Límite de detección LD [mg L ⁻¹]	0,11
Límite de cuantificación LC [mg L ⁻¹]	0,40
Rango de determinación RD [mg L ⁻¹]	0,40 – 95
Desviación estándar relativa %	0,10

3.7. Validación del método de determinación de As (V)

Para la validación del método de determinación de As (V) se determinaron los siguientes parámetros analíticos:

3.7.1 Selectividad

La selectividad es el grado en que un método puede cuantificar o cualificar el analito en presencia de interferentes. Para la determinación de la selectividad se realizó un estudio de interferentes.

3.7.1.1. Estudios de interferentes del método de determinación de As (V)

En el desarrollo de un método de determinación de un analito es importante establecer la selectividad del método. Según la IUPAC (IUPAC, 2001) la selectividad es “la extensión en la que un método puede utilizarse para determinar analitos particulares en mezclas o matrices sin interferencias de otros componentes con un comportamiento similar”.

En muchas matrices están presentes una gran variedad de analitos, dentro de los cuales es posible determinar la presencia o concentración de uno de ellos. Por esta razón, en el desarrollo de un método de determinación de cualquier analito es importante verificar que los demás analitos presentes en la matriz no interfieran en la determinación del analito en estudio, y además, si interfirieran es importante determinar en qué intervalo de concentración dificultan la determinación del analito en estudio. Para esto se establece el límite de tolerancia de cada interferente, el cual se define como la concentración del interferente que causa un error mayor a 5% en la determinación de As (V).

Con el propósito de evaluar la selectividad del método para análisis de agua se estudiaron diversos analitos que se encuentran en forma natural en las aguas (Cl^- , F^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$ (tartrato), PO_4^{3-} , $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^{3-}$ (citrato)). Se utilizaron concentraciones de 5 mg L^{-1} para los interferentes y de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ para As (V). Para cada analito se calcularon los porcentajes de recuperación, los resultados obtenidos se observan en la Tabla 22.

Tabla 22. % de Recuperación obtenidos en ausencia y en presencia de interferentes.

Analito	% de Recuperación	Δ
As (V)	100,00	0
As (V) + Cl^-	99,62	0,38
As (V) + I^-	104,3	-4,30
As (V) + F^-	95,58	4,42
As (V) + NO_2^-	99,65	0,35
As (V) + NO_3^-	99,04	0,96
As (V) + HCO_3^-	99,41	0,59
As (V) + SO_4^{2-}	99,92	0,08
As (V) + $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6^{2-}$	100,22	-0,22
As (V) + PO_4^{3-}	100,52	-0,52
As (V) + $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_7^{3-}$	100,16	-0,16

De acuerdo a los resultados obtenidos, a la concentración utilizada los analitos estudiados no interfieren en las condiciones experimentales utilizadas de acuerdo con el límite de tolerancia utilizado.

3.7.2. Parámetros Analíticos

En la Tabla 23 se presentan los parámetros analíticos del método para As(V).

Tabla 23: Parámetros Analíticos de As(V)

$y = 99,888 + 34,608x$	$R^2 = 0,995$
Límite de detección LD [$\mu\text{g L}^{-1}$]	2,24
Límite de cuantificación LC [$\mu\text{g L}^{-1}$]	6,80
% de recuperación	97,1%.

3.7.3. Precisión

3.7.3.1. Repetibilidad

Se realizaron 6 mediciones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ y se obtuvo una desviación estándar de los resultados de 0,212 y un porcentaje de coeficiente de variación de 0,424 %

3.7.3.2. Reproducibilidad

Se realizaron 10 mediciones de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ de As (V) en distintos días y a distintas horas y se obtuvo la desviación estándar de los resultados de 0,208 y un coeficiente de variación de 0,414 %.

3.7.4. Aplicación

Para la medición del contenido de As (V) en una muestra de agua potable se realizó el método de adición estándar. El método de adición estándar permite disminuir el efecto matriz en la determinación del analito, en este caso As (V). Los resultados obtenidos se observan en el gráfico de intensidad de fluorescencia v/s concentración de As (V) (Figura 59). Se determinó la ecuación de la recta de los puntos obtenidos y se obtuvo la pendiente y el intercepto. Con estos datos se puede calcular la concentración de As (V) presente en la muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{b \times C_s}{m \times V_x}$$

Donde:

C_x = Concentración del analito en la muestra

b = intercepto

m = pendiente

C_s = concentración de alícuota de As (V)

V_x = Volumen de muestra

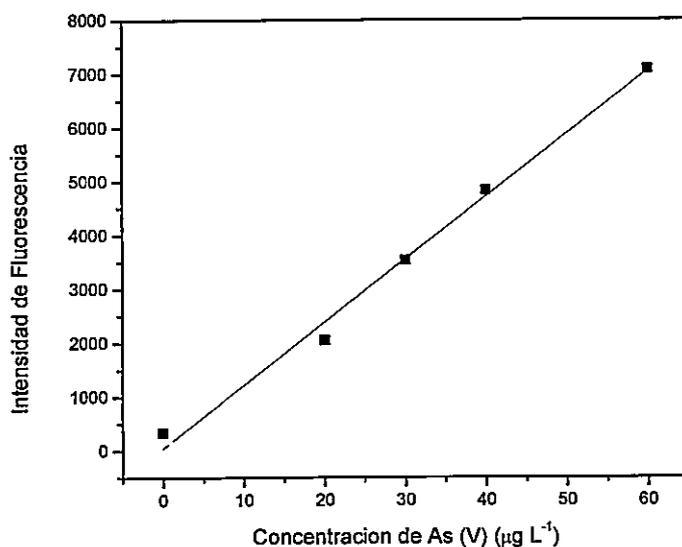


Figura 59. Curva de adición estándar de As (V).

La ecuación de la recta obtenida es $S = 33,51 \cdot V_s + 7,91$ donde V_s es el volumen añadido de As (V). Utilizando los datos de $C_s = 1 \text{ ppm}$ y $V_x = 100 \text{ mL}$ se obtuvo una concentración de As (V) en la muestra de agua potable de $2,36 \mu\text{g L}^{-1}$. Se comparó esta medición con la efectuada por un laboratorio certificado a la misma muestra y el laboratorio obtuvo una concentración de $3,00 \mu\text{g L}^{-1}$. Se observa que el valor obtenido por el método desarrollado en la tesis es cercano al obtenido por el laboratorio certificado que utilizó el método que dicta la norma D.S. 409 que regula la calidad del agua potable en nuestro país.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral, se pueden concluir lo siguiente:

1.-La cuaternización de poli(4-vinilpiridina) con bromuro de octilo permite la preconcentración de especies aniónicas de Cr (VI), As (III) y As (V) y complejos aniónicos de Cd (II) y Pb (II) mediante la interacción de la carga positiva de la matriz polimérica con las cargas negativas de las especies aniónicas y complejos aniónicos de los analitos en estudio.

2.-La cadena lateral de la matriz polimérica cuaternizada afecta a la preconcentración de los analitos en estudio. A mayor largo de cadena lateral mayor es la preconcentración de los analitos debido a que la carga positiva queda más expuesta a la carga negativa de las especies aniónicas de los analitos. Sin embargo a pesar de que la matriz polimérica cuaternizada con bromuro de decilo permite una mayor preconcentración sufre un fenómeno de hinchamiento que no permite su empaquetamiento en las celdas de espectrofotometría UV-vis y de fluorescencia. Por esto se elige para los estudios la matriz polimérica cuaternizada con bromuro de octilo.

3.- La matriz polimérica de peso molecular $1,6 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$ cuaternizada preconcentra en mayor medida que la matriz polimérica de peso molecular $6,0 \times 10^4 \text{ g mol}^{-1}$ debido a la mayor

cantidad de sitios activos de unión que presenta la matriz polimérica de peso molecular mayor.

4.- La matriz polimérica cuaternizada presenta una señal característica en fluorescencia para As (V) a longitud de excitación de 548 nm, longitud de emisión de 555 nm, rendija de excitación de 20 nm y rendija de emisión de 10 nm. Para los complejos de Pb (II) y Cd (II) la matriz polimérica presenta una señal característica a longitud de excitación 248 nm, rendija de excitación 20 nm y rendija de emisión 10 nm. La intensidad de fluorescencia de la señal característica de la matriz polimérica es mayor a medida que la concentración de metal preconcentrado en la matriz polimérica aumenta, permitiendo la determinación de la concentración de metal preconcentrado mediante fluorescencia.

5.- Se han desarrollado nuevos métodos de determinación de Cr (VI), As (III) y As (V), por medición directa de la fase sólida con los analitos mencionados previamente preconcentrados. En el desarrollo de estos métodos:

- Se ha optimizado un método de determinación de Cr (VI) por medición directa de la fase sólida donde se preconcentra previamente el metal. Este método ha resultado ser sencillo, rápido y fiable, alcanzando un límite de detección $270 \mu\text{g L}^{-1}$ del mismo orden de magnitud de técnicas atómicas de equipamiento más costosos que el empleado para esta tesis.
- Se ha optimizado y validado un método de determinación de As (V) por medición directa de la fase sólida donde se preconcentra previamente el metal. Este método ha resultado ser sencillo, rápido y fiable, alcanzando un límite de detección $2,24 \mu\text{g}$

L^{-1} del mismo orden de magnitud de técnicas atómicas de equipamiento más costosos que el empleado para esta tesis.

—

6.- Se han desarrollado nuevos métodos de determinación de Cd (II) y Pb (II), por medición directa de la fase sólida con los analitos mencionados previamente preconcentrados. En el desarrollo de estos métodos:

- Se ha optimizado la formación de complejos aniónicos de Cd (II) y Pb (II) con ácido sulfosalicílico y la preconcentración de éstos por poli (4-vinilpiridina) cuaternizada con bromuro de octilo.
- Se ha optimizado un método de determinación de Cd (II) y Pb (II) por medición directa de la fase sólida donde se preconcentra previamente los complejos aniónicos de los metales. Este método ha resultado ser sencillo, rápido y fiable, alcanzando un límite de detección de $0,078 \text{ mg L}^{-1}$ y $0,12 \text{ mg L}^{-1}$ para Cd (II) y Pb (II) respectivamente, estos límites son del mismo orden de magnitud de técnicas atómicas de equipamiento más costosos que el empleado para esta tesis.

Capítulo 5

PROYECCIONES DE LA TESIS

5. PROYECCIONES DE LA TESIS

El aporte de la tesis es el desarrollo de métodos analíticos de determinación de metales por medición directa de la fase sólida que fue utilizada para la preconcentración de los metales. El uso de preconcentración y además el uso de fluorescencia permite determinar concentraciones del orden de $\mu\text{g L}^{-1}$ en fase acuosa.

La metodología empleada en los métodos es simple y de bajo costo al igual que la instrumentación utilizada.

Los métodos desarrollados pueden ser utilizados como métodos de “screening” de los metales estudiados, ya que su uso permitiría alertar de una posible situación de sobrepaso de los límites permitidos por la normativa.



Capítulo 6

BIBLIOGRAFÍA

6. BIBLIOGRAFÍA

- Ahmed, M.J., Al Mamun, M.. *Talanta*, 55 (2001) 43-54.
- Ahmed, M.J., Jahan, I., Banoo, S. *Analytical Sciences*, 18 (2002) 805-810.
- Ahmed, S.A. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014) 1713-1721.
- Aksu,Z., Egretli,G. and Kutsal,T. *J. Environ. Sci. Health.*, 34(1999) 295-316.
- Alloway B. *Heavy Metals in Soils*, 22. (2013) 11-50.
- Barakat, M.A., Sahiner, N. *Journal Environmental Management*, 88 (2008) 955-961.
- Baral, A., Engelken, R.D. *Environmental Science & Policy*, 5 (2002) 121-133.
- Barbosa, M., Díaz, C., Toral, M.I., Retuert, J., Martinez, Y. *Journal of Materials Chemistry*, 15(13) (2005) 1360-1368.
- Battarbee R., Anderson N., Appleby P., Flower R.J., Fritz S., Haworth E., Higgitt S., Jones V., Kreiser A., Munro M.A., Natkanski J., Oldfield F., Patrick S.T., Richardson N., Rippey B., Stevenson A.C. (1988) *Lake acidification in the United Kingdom*, ENSIS, London.

- Baytak, S., Turker, A.R. *The Journal of Hazardous Materials*, 129 (2006) 130–136.

- Berglund, M., Akesson A. *American Journal of Public Health*, 92(2) (2002) 284-287.

- Bhavsar, S.P., Diamond, M.L., Evans, L.J., Gandhi, N., Nilsen, J., Antunes, P. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (2004) 1376-1385.

- Bhavsar, S.P., Gandhi, N., Diamond, M.L. *Chemosphere*, 70 (2008) 914-924.

- Biro M., Kavsek D., Karasinski J., Szwarczewski P., Bulska E., Voncina D.B. *European Journal of Chemistry* ,12(6) (2014) 687-699.

- Burriel F, Lucena F, Arribas S., Hernández J. *Química analítica cualitativa*. Paraninfo, Madrid (1999) Apéndice VI.

- Burriel F, Lucena F, Conde S., Arribas Jimeno J, Hernández Méndez. *Química analítica de los cationes: Plomo* *Química analítica cualitativa*. 18ª edición. Thomson. (2006) 426–435.

- Butler, J.N.. *Ionic Equilibrium*. Addison-Wesley. New York. NY. (1967)

- Camean, Ana. *Toxicología Avanzada Ediciones Díaz de Santos*, (1995).

- Casella, R.J., Magalhaes, O.I.B., Couto, M.T., Lima, E.L.S., Neves, M.A.F.S., Coutinho, F.M.B. *Talanta*, 67 (2005) 121-128.

- Chauhan, G.S., Chauhan, S., Sen, U., Garg, D. *Desalination*, 243 (2009) 95-108.

- Cheng SP. *Environmental Science and Pollution Research*, 10 (2003) 192–198.

- Chen Mingli, Lin Yueming, Gu Cuibo, Wang Jianhua. *Talanta*, 104 (2013) 53-57.

- Chen, H., Zhao, J., Dai, G., Wu, J., and Van, H. *Desalination* 262 (2010) 174-182.

- Chile. Decreto Supremo N° 90 de 2000 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes Asociados a las Descargas de Residuos Líquidos a Aguas Marinas y Continentales Superficiales.

- Chile. Decreto Supremo N° 609 de 1998 del Ministerio de Obras Publicas: Norma de Emisión para la Regulación de Contaminantes asociados a las Descargas de Residuos Industriales Líquidos a Sistemas de Alcantarillado.

- Chile. Decreto Supremo N° 46 de 2002 del Ministerio Secretaría General de la Presidencia: Norma de Emisión de Residuos Líquidos a Aguas Subterráneas.

- Cullen, W., Reimer, K. *Chem. Rev.* 89 (1989), 713-764.

- Diamond, M.L., Mackay, D., Welbourn, P.M. *Chemosphere*, 25 (1992) 1907-921.

- Diamond, M.L., Gandhi, N., Adams, W.J., Atherton, J., Bhavsar, S.P., Bulle, C., Campbell,

P.G.C., Dubreuil, A., Fairbrother, A., Farley, K., Green, A., Guinee, J., Hauschild, M.Z., Huijbregts, M.A.J., Humbert, S., Jensen, K.S., Joliet, O., Margni, M., McGeer, J.C., Peijnenburg, W.J.G.M., Rosenbaum, R., van de Meent, D., Vijver, M.G. *International Journal of Life Cycle Assessment*, 15 (2010) 143-147.

- Dollé M., Gosset D., Bogicevic C., Karolak F., Simeone D., Baldinozzi G., *Journal of the European Ceramic Society*, 27 (2007) 2061-2067.

- Duruibe, J.O., Ogwuegbu, M.O.C., Ekwurugwu, J.N. *International Journal of Physical Sciences*, 2 (2007) 112-118.

- Fairbrother, A., Wenstel, R., Sappington, K., Wood, W. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 68 (2007) 145-227.

- Farajzadeh, M.A.; Bahram, M.; Zorita, S.; Mehr, B.G. *J The Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 1535-1543.

- Fazelirad H., Taher M.A., Ashkenani H. *Journal of AOAC International*, 97 (2014) 1159-1166.

- Garbarino J.R., Hayes H., Roth D., Antweider R., Brinton T.I., Taylor H.,. *Contaminants in the Mississippi River*. U.S. Geological Survey Circular 1133, Virginia, U.S.A. (1995)

- Gardea-Torresday, J.L., Tang, L., Salvador, J.M. *Journal of Hazardous Materials*, 48 (1996)

191–206.

- Gáscue, B., Prin, J., Ramírez, M., García, A., Arenas, F., Bejarano, L., Aguilera, R., Katime, I. *Revista Iberoamericana de Polimeros*, 9(3) (2008) 158-163.

- Ge Y., Li Z., Kong Y., Song Q., Wang K. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20 (2014) 4429-4436.

- Ghaedi, M., Shokrollahi, A., Niknam, K., Niknam, E., Najibi, A., Soylak, M. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009) 1022-1027.

- Gonzalez A., Cervera M.L., Armenta S., de la Guardia M. *Analytica Chimica Acta*, 636 (2009) 129–157.

- Hawkes J.S. *Journal of Chemical Education*, 74(11) (1997) 1374.

- Hellweg, S., Hofstetter, T.B., Hungerbühler, K.. *Journal of Cleaner Production*, 13 (2005) 301-320.

- Horton, R., Apel W.A., Thompson V.S., Sheridan P.P. *B.M.C. Microbiology*, 6 (2006) 5-5.

- Hughes Michael. *Toxicology Letters*, 133 (2002) 1-16.

- Hutton M., Symon C. *Science of the Total Environment*, 57 (1986) 129-150.

- Issa Nureddin, Rajaković-Ognjanović Vladana, Jovanović Branislava, Rajaković Ljubinka, *Analytica Chimica Acta*, 673 (2010) 185-193.

- IUPAC. *Pure & Applied Chemistry*, 73 (2001) 1381-1386

- Jablonska-Czapla M., Szopa S., Grygoyc K., Lyko A., Michalski R. *Talanta*, 120 (2014) 475-483.

- Jermakowicz-Bartkowiak, D., Kolarz, B.N. *Reactive and Functional Polymers*, 71 (2011) 95-103.

- Jia Q.; Kong X.; Zhou W.; Bi L. *Microchemical Journal*, 89 (2008) 82–87.

- Jin G. Q., Guo X. Y., *Microporous and Mesoporous Materials*, 60 (2003) 207-212.

- Kadirvelu, K., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. *Chemosphere*, 60 (2005) 1009-1017.

- Kara, D., Fisher, A., Hill, S.J. *Journal of Hazardous Materials*, 165 (2009) 1165–1169.

- Kapaj Simon, Peterson Hans, Liber Karsten, Bhattacharya Prosun. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 41 (2006) 2399-2428.

- Kolodyńska, D., Hubicka, H., Hubicki, Z. *Desalination*, 239 (2009) 216–228.

- Korn, M., De Andrade, J., De Jesus, D., Lemos, V., Bandeira, M., Dos Santos, W., Bezerra, M., Amorim, F., Souza, A., Ferreira, S. *Talanta*, 69 (2006) 16-24.

- Kumar, P., Ray, M., Chakraborty, S. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007) 24-32.

- Kunin, R., McGarvery, F. *Industrial & Engineering Chemistry*, 46(1) (1954) 118-125.

- *Lenntech Water Treatment and Air Purification*,. Water Treatment, Published by Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands (2004)

- Li J., Zhu J., Zhao J. *Sensors & Actuators, B: Chemical*, 138 (2009) 9–13.

- Malik, M.A., Mukhtar, R., Zaidi, S.A.R., Ahmed, S., Awan, M.A. *Reactive and Functional Polymers*, 51 (2002) 117-120.

- Mertz, W. *Biological Trace Element Research*, 66 (1998) 185-191.

- Mohan Dinesh, Pittman Jr. Charles. *Journal of Hazardous Materials*, 142 (2007) 1-53.

- Mondal, P., Majumder, C.B., Mohanty, B. *Journal of Hazardous Materials B*, 137 (2006) 464-479.

- Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds* (4^o edición) John Wiley & Sons, Wisconsin. (1986).

- Nriagu J.O. *Nature*, 338 (1989) 47-49.

- Nriagu J.O., Pacyna J. *Nature*, 333 (1988) 134-139.

- Ortiz, E., Cruz, R., Gómez, J., Mendoza, A., Morales, A. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(4) (2006) 247-253.

- Pantano C.G., Singh A.A.K., Zhang H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 14, (1998) 7-25.

- Pehlivan, E., Cetin, S. *Journal of Hazardous Materials*, 163 (2009) 448-453.

- Pourjavid M.R., Sehat A.A., Arabieh M., Yousefi S.R., Hosseini M.H, Rezaee M. *Science and Engineering: C*, 35 (2014) 370-378.

- Qu W, Zhou C.Y, Liu S. Synchronous Determination of Copper, Iron, Nickel, Lead. *Advanced Materials Research*, 1033-1034 (2014) 558-562.

- Rivas, B.L., Maturana, H.A., Luna, M. *Journal of Applied Polymer Science*, 74 (1999) 1557-1562.

- Rivas, B.L., Quilodrán, B.; Quiroz, E. *Journal of Applied Polymer Science*, 92 (2004) 2908-2916.

- Rivas, B.L.; Bruno F. Urbano, Francisco Martínez and Spiro D. Alexandratos. *Chemical Engineering Journal*, 193-194 (2012) 21-30.

- Roldán M.A., Ortega A., Palencia I., Real C. *Revista de Metalurgia*, 44 (2008) 13-18.

- Saeed, M.M., Ahmed, M., Chaudary, M.H., Gaffar, A. *Solvent Extr. Ion Exchange*, 21(2003) 881-898.

- Sauve, S. Speciation of metals in soils. In: Allen, H.E. (Ed.), *Bioavailability of metals in terrestrial ecosystems: importance of partitioning for bioavailability to invertebrates, microbes and plants*, SETAC, pp. 7-38.) (2002)

- Sauve, S., Manna, S., Turmel, M.C., Roy, A.G., Courchesne, F. *Environmental Science and Technology*, 37 (2003) 5191-5196.

- Sengupta, A.K., Clifford, D. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, 25(2) (1986) 249-258.

- Silva E.L.; Dos Santos P. *Journal of Hazardous Materials*, 161 (2009) 142-147.

- Smedley P.L., Kinniburgh D.G. *Applied Geochemistry*, 17 (2002) 517–568

- Sorbo A., Turco A.C., Di Gregorio M., Ciaralli L. *Food Control*, 44 (2014) 159-165.

- Su S., Chen B., He M., Hu B. *Talanta*, 123 (2014) 1-9.

- Tang L., Chen J., Zeng G., Zhu Y., Zhang Y., Zhou Y., Xie X., Yang G., Zhang S. *Electroanalysis*, 26 (2014) 2283-2291.

- Templeton, D.M., Ariese, F., Cornelis, R., Danielsson, L.-G., Muntau, H., Van Leeuwen, H.P., Obinski, R. *Pure and Applied Chemistry*, 72 (2000) 1453-1470.

- Toral, M.I., Morales, L. *Miner. Eng.* 20(2007) 802-806.

- Triñanes, S., Pena, M.T., Casais, M.C., Mejuto, M.C. *Talanta*, 132(2015) 433-442.

- Tong, J.Y., King, E.L. *Journal of the American Chemical Society*, 75(24) (1953) 61-80.

- Tuzen, M.; Parlak, K.; Soylak, M. *Journal of Hazardous Materials*, 121 (2005) 79-87.

- Tuzen, M.; Soylak, M. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 724-729.

- Vaclavikova Miroslava, Gallios George P., Hredzak Slavomir, Jakabsky Stefan. *Clean*

Technologies and Environmental Policy, 10 (2008) 89-95.

- Vasquez, H. [En línea]. Disponible en: http://catarina.udlap.mx/u_dl_a/tales/documentos/lqf/vasquez_a_h/ [Consulta: 14 julio 2009].

- Viessman, W., Hammer, M.J., 1993. Water Supply and Pollution Control, fifth ed. Harper Collins College Publishers, New York.

- Volesky Bohumil, 1990. Biosorption of Heavy Metals, CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.

- West M., Ellis A.T., Potts P.J., Strelci C., Vanhoof C., Wobrauschek P. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 29 (2014) 1516-1563.

- World Health Organization International Agency for Research on Cancer, 2004. Some Drinking-water Disinfectants and contaminants, including Arsenic. IARC Monographs on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans 84.

- Yigitoglu, M., Arslan, M. Journal of Hazardous Materials, 166 (2009) 435-444.

- Zuotao, Z., McCreedy, T., Townshend. Analytica Chimica Acta, 401 (1999) 237-241.

Capítulo 7

ANEXOS

ANEXO I: MARCO TEÓRICO

1. Propiedades Químicas de los metales estudiados.

A continuación se detallan las propiedades y características de Cr, As, Cd y Pb los cuales son ampliamente utilizados en procesos industriales y son tóxicos para el ser humano. Además serán estudiados en el desarrollo de esta tesis, los cuales se seleccionaron por su alto carácter contaminante.

1.1. Cromo

El Cr es un metal duro, frágil, gris acerado y brillante, siendo muy resistente a la corrosión. El Cr es el primer elemento del Grupo VI B del Sistema Periódico. Perteneciente a los elementos del bloque d, metales de transición, los cuales tienen el nivel energético más externo correspondientes a orbitales d, siendo su configuración electrónica externa $3d^5 4s^1$. Presenta estados de oxidación más habituales VI, III y II. Las propiedades características de los metales de transición que presenta el Cr son su elevada dureza, elevados puntos de ebullición y fusión y ser buenos conductores de la electricidad y calor. (Tabla 24).

1.2. Arsénico

El arsénico, cuyo símbolo es As y el número atómico es 33, se presenta raramente en estado sólido, principalmente en forma de sulfuros. Perteneciente a los metaloides, ya que muestra propiedades intermedias entre los metales y los no metales. El As se presenta en tres estados alotrópicos, gris o metálico, amarillo y negro. El As gris metálico (forma α) es la

forma más estable en condiciones normales y tiene estructura romboédrica, es un buen conductor del calor pero pobre conductor eléctrico, su densidad es de $5,73 \text{ g cm}^{-3}$.

El As amarillo (forma γ) se obtiene cuando el vapor de As se enfría muy rápidamente. Es extremadamente volátil y más reactivo que el As metálico y presenta fosforescencia a temperatura ambiente. El gas está constituido por moléculas tetraédricas de As_4 de forma análoga al fósforo, y el sólido formado por la condensación del gas tiene estructura cúbica, tiene una densidad aproximada de $1,97 \text{ g cm}^{-3}$. Expuesto a la luz o al calor revierte a la forma estable (gris).

Una tercera forma alotrópica, el arsénico negro (forma β) de estructura hexagonal y densidad $4,7 \text{ g cm}^{-3}$, tiene propiedades intermedias entre las formas alotrópicas descritas y se obtiene en la descomposición térmica de la arsina o enfriando lentamente el vapor de As. Todas las formas alotrópicas excepto la gris tienen muy baja conductividad eléctrica, por lo que el elemento se comportará como metal o no metal en función de su estado de agregación.

A presión atmosférica el As sublima a $613 \text{ }^\circ\text{C}$, y a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ arde con llama blanca formando el sesquióxido As_4O_6 . Reacciona violentamente con el cloro y se combina, al calentarse, con la mayoría de los metales para formar el arseniuro correspondiente con el azufre (Cullen et al., 1989).

Un resumen de las propiedades químicas del As se observan en la Tabla 24.

Tabla 24. Propiedades químicas del Cromo y Arsénico.

Propiedades	Cromo	Arsénico
Número Atómico	24	33
Masa Atómica (u)	51,9961	74,9216
Número de protones/electrones	24	33
Estructura electrónica	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹	[Ar] 4s ² 3d ¹⁰ 4p ³
Electrones en los niveles de energía	2, 8, 13, 1	2, 8, 18, 5
Estados de oxidación	VI, III, II	III, V
Electronegatividad	1,66	2,18
Radio atómico (pm)	166	114
Entalpía de fusión (KJ mol ⁻¹)	16,9	34,76
Entalpía de vaporización (KJ mol ⁻¹)	344,3	369,9
Punto de Fusión (°C)	1857	614
Punto de Ebullición (°C)	2672	817
Densidad (Kg/m ³)	7140	5727
Estructura cristalina	Cúbica centrada en el cuerpo	Romboédrica

1.3. Cadmio

El Cd es un metal de color blanco brillante, dúctil, maleable y resistente a la corrosión. Su densidad es de 8,642 g cm⁻³ por lo que es considerado un metal pesado. Presenta estados de oxidación I y II, siendo este último el estado de oxidación más común debido a la inestabilidad del estado de oxidación I. El Cd está presente en la naturaleza como óxidos y sulfuros. Se obtiene principalmente como subproducto del tratamiento metalúrgico del Zn y del Pb, a partir de sulfuro de Cd, en este proceso hay formación de óxido de Cd, el cuál es un compuesto muy tóxico. Los usos principales del Cd son en baterías, pigmentos para plásticos, cerámicas y esmaltes; estabilizadores para plásticos, placas de hierro y acero, y también como elemento de aleación de Pb, Cu y Sn. Un resumen de las propiedades químicas del Cd se observa en la Tabla 25.

1.4. Plomo

El Pb es un metal pesado, presenta estados de oxidación 0, II y IV. Es un constituyente natural de la corteza terrestre y se encuentra en suelos, plantas y en las aguas a niveles traza. Los principales minerales de Pb son la galena (PbS) y cerusita (PbCO₃). El Pb es extraído como sub producto de la extracción de cobre, cinc y plata. El Pb es un metal altamente maleable, dúctil y fácil de fundir (Chen et al., 2010). Las fuentes antropogénicas son variadas debido a las numerosas aplicaciones de este metal. Se utiliza en la fabricación de baterías, en la construcción, fabricación de forros para cables, como pigmentos, municiones y pesca entre otros (Volesky, 1990). Un resumen de las propiedades químicas del Pb se observa en la Tabla 25.

Tabla 25. Propiedades químicas de Cadmio y Plomo

Propiedades	Cadmio	Plomo
Número Atómico	48	82
Masa Atómica (u)	112,411	207,2
Número de protones/electrones	48	82
Estructura electrónica	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ²	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Electrones en los niveles de energía	2, 8, 18, 18, 2	2, 8, 18, 32, 18, 4
Estados de oxidación	I, II	II, IV
Electronegatividad	1,69	2,33
Radio atómico (pm)	161	154
Entalpía de fusión (KJ mol ⁻¹)	6,192	4,799
Entalpía de vaporización (KJ mol ⁻¹)	100	177,7
Punto de Fusión (°C)	321	327
Punto de Ebullición (°C)	768	1749
Densidad (Kg/m ³)	8650	11340
Estructura cristalina	Hexagonal	Cúbica centrada en las caras

1.5. Comportamiento en medio acuoso.

1.5.1 Cromo

La estructura electrónica más externa del Cr es $3d^5 4s^1$ y presenta estado de oxidación III y VI. En medio acuoso predomina éste último, encontrándose en disolución como: HCrO_4 , HCrO_4^- , CrO_4^{2-} , HCr_2O_7^- , y $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Así, el Cr (VI) presenta los siguientes equilibrios:



La Figura 60 muestra el diagrama de distribución de las especies de Cr (VI) en función del logaritmo de la concentración y del pH (Sengupta et al. 1986). En donde las líneas discontinuas horizontales indican el intervalo de concentración de Cr (VI) en que se encuentran normalmente en las aguas.

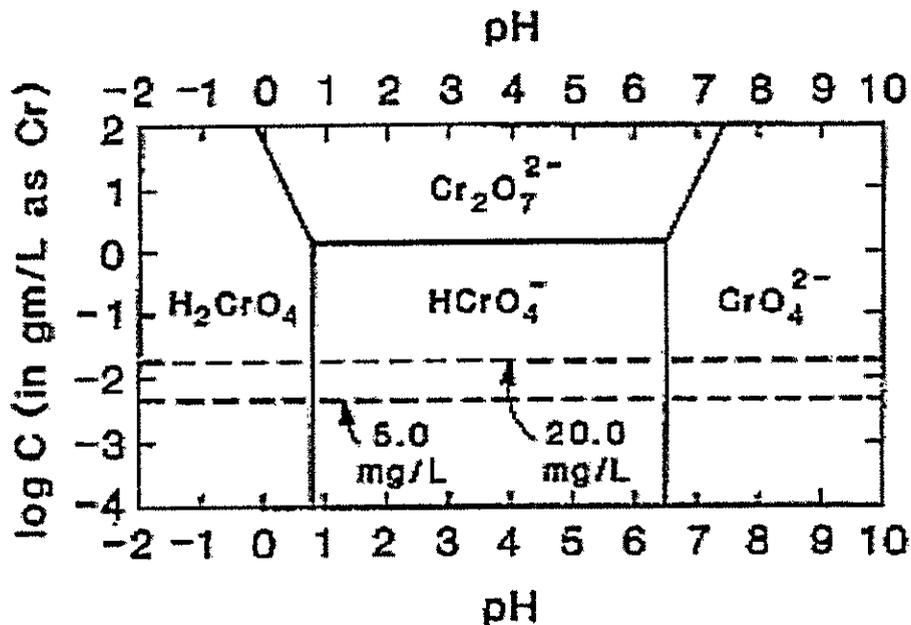


Figura 60. Diagrama de distribución del Cr (VI).

El diagrama de distribución de Cr (VI) se interpreta de la siguiente manera:

- El ion cromato, CrO_4^{2-} , es la especie predominante a pH elevado siendo la especie predominante a $\text{pH} > 6,75$.
- A $\text{pH} < \text{pK}_1$, el ion hidrogenocromato, HCrO_4^- , es predominante en disoluciones diluidas.
- El ion dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, es predominante en disoluciones más concentradas, excepto para pH elevado. (Butler, 1967 y Tong et al., 1953)

1.5.2 Arsénico

El As existe en disolución principalmente como As (III) y As (V), al estado de ácido arsenioso (H_3AsO_3) y ácido arsénico (H_3AsO_4) a pH ácidos. Las especies predominantes en disolución dependen del pH de la disolución. Las especies más dominantes en aguas naturales son el oxoanión monovalente, H_2AsO_4^- , para el arsénico (V) y la especie neutra, H_3AsO_3 , para el arseniuro (III). Los equilibrios para las especies del As (V) y sus constantes de acidez se describen a continuación (Rivas et al., 2012):



Por otro lado, el ácido arsenioso (H_3AsO_3) presenta un $\text{pKa}_1 = 9,2$. En la Figura 61 se representa el diagrama Eh-pH para el sistema As- H_2O - O_2 . En un medio aeróbico el estado de oxidación dominante es el V. En la Figura 3 se representa el diagrama de especiación química del As (V) y As (III). A valores de pH hasta 2 el As aparece como H_3AsO_4 . Entre valores de pH 2 y 11 el As aparece disociado en H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} . Sobre valor de pH 12 el arsénico se encuentra totalmente disociado como AsO_4^{3-} (Burriel y col., 1999).

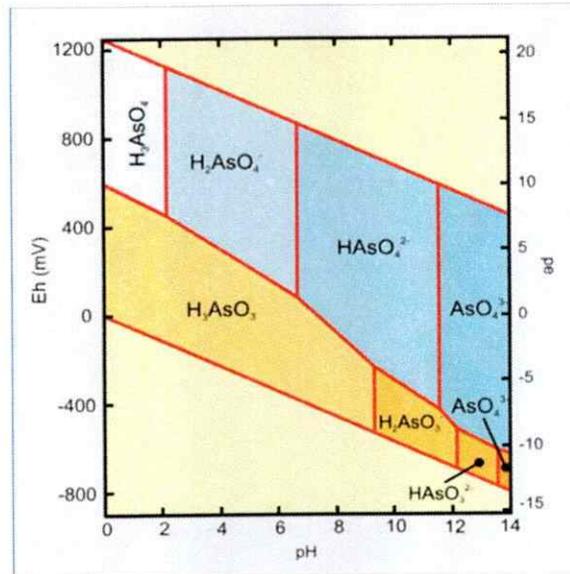


Figura 61. Diagrama de especiación del arsénico en función del Eh-pH en el sistema As-H₂O-O₂ a 25°C y 1 bar.

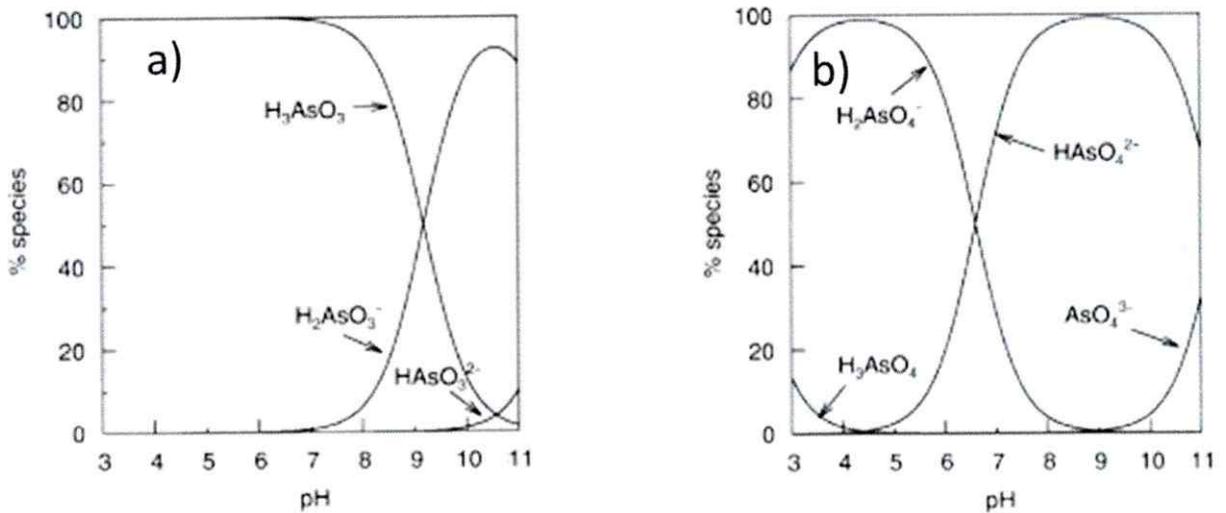
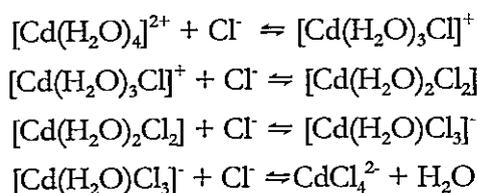


Figura 62. Especiación química: (a) arsenito y (b) arseniato. (Obtenido de Smedley and Kinniburgh, 2002).

1.5.3. Cadmio

El Cd existe en forma de ión hidratado ($[\text{Cd}(\text{H}_2\text{O})_4]_2^+$) con geometría tetraédrica o como complejo iónico asociado a otras sustancias inorgánicas u orgánicas. Los compuestos formados con otros aniones son generalmente poco solubles: CdO, CdS, Cd(OH)₂, CdCO₃ y CdSiO₃. El CdO se obtiene por oxidación del metal al aire, es soluble en ácidos para dar iones Cd²⁺, pero tiende a ser básico y por tanto tiene baja solubilidad en agua y bases. Se conocen cuatro haluros de Cd pero sólo el cloruro tiene importancia medioambiental. Los cloruros son muy solubles y se originan cuando un aumento progresivo en la concentración de Cl⁻ provoca el desplazamiento de las moléculas de agua unidas al Cd (Camean, 1995).



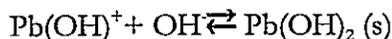
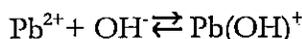
Las formas de Cd solubles se movilizan en el agua, las formas insolubles son inmóviles y se depositan en el sedimento donde son adsorbidas. Entre dos tercios y tres cuartos del Cd que se encuentra en los cuerpos de aguas superficiales y subterráneas, está adsorbido en partículas en suspensión. Por acción de los agentes formadores de complejos puede ser removido de los sedimentos y redisolverse. La capacidad de autodepuración biológica de las aguas superficiales y subterráneas se ve perturbada a partir de una cantidad de 0,1 mg L⁻¹ de Cd.

1.5.4. Plomo

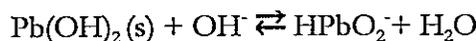
El Pb metálico tiene una solubilidad considerable en aguas ácidas, existiendo como

cación divalente. También presenta solubilidad en aguas blandas y ácidas para dar especies hidróxido solubles. Los haluros de Pb (PbX_2) son ligeramente solubles.

El catión Pb^{2+} se encuentra estable en soluciones ácidas o neutras, a medida que aumenta el pH se hidroliza parcialmente formando la especie monohidroxoplomo (II), $PbOH^+$. A pH superiores a 7,8 precipita el hidróxido de Pb (II), $Pb(OH)_2$, de color blanco.



El hidróxido de Pb (II) es anfótero y se disuelve a pH superiores a 12,4 originando el anión plumbito, $HPbO_2^-$, también formulado como $Pb(OH)_3^-$ ó PbO_2^{2-} (Burriel Marti et al, 2006)



1.6. Toxicidad de los metales

1.6.1. Cromo

La toxicidad del Cr depende de su estado de oxidación, tanto el Cr metálico como el Cr en estado de oxidación III tienen nula o baja toxicidad, en cambio el Cr en estado de oxidación VI presenta una mayor toxicidad, tanto en animales, humanos y plantas debido a su alta movilidad y solubilidad en fase acuosa en comparación con Cr (III) (Horton y col., 2006). Cabe hacer notar que a pesar de su efecto negativo, el Cr tiene un efecto positivo en bajas concentraciones, ya que es considerado un metal esencial, específicamente el Cr (III) participa en el metabolismo de los lípidos e hidratos de carbono. Además, la ausencia de Cr provoca intolerancia a la glucosa. El estado de oxidación VI también presenta toxicidad, pudiendo producir daños en el ser humano desde irritación en los ojos, piel y mucosas,

hasta daños en el ADN y aumento del riesgo de cáncer. Por esto, diversos países han establecido límite a la concentración de Cr en las aguas. Las fuentes antropogénicas de Cr son: industrias metalúrgicas, industrias de colorantes y pinturas, fabricación de ladrillos, curtido de cueros y presevantes de madera entre otras.

1.6.2. Arsénico

El As está ampliamente distribuido en el aire, suelos, aguas naturales y organismos, ocupa el vigésimo lugar entre los elementos más abundantes en la naturaleza (Mohan et al., 2007). La problemática relacionada al As es que presenta toxicidad para la salud humana, la exposición crónica al As produce diversos padecimientos como arsenicosis y cáncer (Hughes, 2002). La arsenicosis es una enfermedad crónica resultante de beber agua con altos niveles de As por un largo período de tiempo, produciendo hiperpigmentación e hiperqueratosis (Kapaj et al., 2006). Como se mencionó anteriormente el arsénico es considerado un agente cancerígeno para los seres humanos por la agencia internacional de investigación en cáncer (WHO/IARC 2004), siendo diversos órganos los afectados, como por ejemplo pulmón, piel, vejiga, etc. También, a bajas concentraciones la ingesta de As puede producir enfermedades cardiovasculares, diabetes, anemia, desórdenes reproductivos, inmunológicos, neurológicos y complicaciones en el embarazo, tales como aborto y parto prematuro (Kapaj et al., 2006). La toxicidad está relacionada a la forma química y al estado de oxidación del arsénico. Las formas inorgánicas se encuentran en las aguas como ácidos de As (III) y As (V), siendo las formas inorgánicas más tóxicas que las formas orgánicas (Issa et al. 2010, Chen et al. 2013). Las fuentes de As en las aguas son tanto antropogénicas como naturales, las fuentes naturales son la actividad volcánica, erosión de rocas e incendios

forestales. En tanto las fuentes antropogénicas son el uso de pesticidas, herbicidas y conservadores para madera. (Vaclavikova et al., 2008). Con motivo de la toxicidad del As para la salud humana las autoridades de varios países han establecido límite a la concentración máxima de arsénico en las aguas.

1.6.3. Cadmio

El Cd, como metal pesado, presenta una alta toxicidad (Volesky, 1990), la ingesta de altas dosis provoca irritaciones del estómago, vómito y diarrea (Berglund et al., 2002). La exposición prolongada a bajos niveles de Cd puede producir daños en los riñones, pulmones, hígado, testículos, sistema inmunológico, sistema nervioso y sangre, siendo el riñón el órgano más afectado por exposición al Cd. El Cd es una toxina de acumulación; su rápida solvólisis en ácidos débiles constituye un prerrequisito fundamental para su fácil asimilación en el organismo: en el tracto gastrointestinal se resorbe un 5% del Cd, que se deposita en el hígado y en los riñones. El Cd y sus compuestos son carcinógenos, también puede producir deformaciones óseas. Las vías de ingreso de Cd en los seres humanos son la vía oral y la inhalación. Las fuentes antropogénicas de Cd son: fabricación de baterías, galvanoplastia e industrias de pigmentos (Camean, 1995).

1.6.4. Plomo

La exposición humana al Pb puede provocar un amplio rango de efectos biológicos dependiendo del nivel y de la duración de la exposición. Altos niveles de exposición puede resultar en problemas en la síntesis de hemoglobina, efectos en tracto gastrointestinal,

sistema reproductivo y daños crónicos al sistema nervioso (Camean, 1995).

2. Validación de métodos analíticos

La validación de métodos analíticos tiene por objeto establecer por medio de prácticas de laboratorio que demuestren científicamente que un método analítico tiene las características de desempeño que son adecuadas para los objetivos buscados. Implica, también, la demostración de la determinación de las fuentes de variabilidad y del error sistemático y al azar de cada uno de los procedimientos, incluidos la calibración y el análisis de muestras.

La importancia de la validación radica en que permite demostrar que el resultado analítico obtenido es idóneo para el propósito deseado y es confiable para cualquier decisión que se tome basada en este resultado. La validación de métodos analíticos, incluye la adecuación a la finalidad requerida, definición de los requisitos analíticos y los parámetros de calidad buscados en la investigación. Los métodos a validar son cuantitativos y los parámetros analíticos de validación que necesitan ser evaluados son señalados a continuación.

- Linealidad

Mediante la realización de una curva de calibración a la cual se le realiza regresión lineal se obtiene una ecuación de la recta con su correspondiente coeficiente de correlación lineal. El coeficiente de correlación para una curva de calibración con buena linealidad entre sus puntos tiene que ser igual a uno.

- Sensibilidad

La sensibilidad de un instrumento o método se define como la capacidad para discriminar entre pequeñas diferencias en la concentración de un analito. Según la IUPAC (IUPAC, 2001) la sensibilidad corresponde a la pendiente de la curva de calibración. Para dos métodos que tengan igual precisión, el que presente mayor pendiente en la curva de calibración será el más sensible.

- Límite de Detección del Método (LD)

Se define como la cantidad más pequeña de analito en una muestra que puede ser detectada por una única medición, con un nivel de confianza determinado. Es expresado como concentración del analito. El criterio utilizado para que la concentración mínima detectable sea distinguible del ruido de fondo es el siguiente:

$$LD = 2t(1-\alpha, v) * S_0$$

$$\text{Si } t(95, \infty) \rightarrow 1,645$$

$$LD = 3,29 * S_0$$

Donde:

t : t-Student

1- α : probabilidad b

$\alpha=0,05$ (error admisible)

v = grados de libertad

S_0 = Desviación estándar

La desviación estándar (S_0) es una medida de variabilidad que consiste en la cantidad promedio en que cada uno de los valores individuales varía respecto a la medida del conjunto de valores. Cuanto mayor es la desviación estándar, más variable es el conjunto de

valores.

- Límite de Cuantificación del Método (LC)

Cantidad más pequeña del analito en una muestra que puede ser cuantitativamente determinada con exactitud aceptable. Se expresa como concentración del analito. Corresponde a la concentración mínima de analito que puede ser determinada con una precisión aceptable en las condiciones experimentales de trabajo, el criterio utilizado es el siguiente:

$$LC = 10 \cdot S_0$$

- Exactitud

Es la proximidad entre el resultado de una medición y el valor verdadero. Es por esta razón que entre más cercanos sean los valores obtenidos al valor real, más exacto será el método. El criterio utilizado para evaluar la exactitud corresponde al porcentaje de recuperación

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{X_1}{X_0} \cdot 100\%$$

Donde:

X_1 = Valor experimental.

X_0 = Valor de referencia.

- Precisión

Corresponde al grado de concordancia de los resultados con respecto al promedio,

cuando se ha aplicado el mismo proceso analítico a una misma muestra. Las dos medidas de precisión más comunes son repetibilidad y reproducibilidad. La repetibilidad se refiere a la proximidad de las mediciones para una misma especie, sin variar las condiciones de medición, y la reproducibilidad dice relación con la variabilidad de los resultados cuando se miden muestras en distintos días, distintos operadores o equipos. En ambos casos la precisión se expresa con la Desviación Estándar Relativa (DER), que implica la proximidad entre valores de una magnitud, obtenidos por mediciones replicadas en condiciones específicas.

$$DER = \frac{\sigma_m}{p} \cdot 100\%$$

Donde:

σ = Desviación estándar de la muestra.

p = Promedio de la muestra.

-Aplicación

Para esto se realiza la medición del contenido del analito en una muestra real mediante el método de adición estándar. El método de adición estándar permite disminuir el efecto matriz en la determinación del analito. Se adicionan cantidades crecientes del analito a un mismo volumen de muestra y se realiza una curva de calibración con los resultados obtenidos. Se determina la ecuación de la recta de los puntos y se obtiene la pendiente y el intercepto. Con estos datos se puede calcular la concentración del analito presente en la muestra utilizando la siguiente ecuación:

$$C_x = \frac{b \times C_s}{m \times V_x}$$

Donde:

C_x = Concentración del analito en la muestra

b = intercepto

m = pendiente

C_s = concentración de alícuota de analito

V_x = Volumen de muestra

En el desarrollo de esta tesis se utilizó tanto espectroscopía UV-VIS como espectrofotometría de fluorescencia.

3. Espectrofotometría de absorción molecular UV-visible.

Distintos métodos analíticos han sido desarrollados utilizando esta técnica, se emplea habitualmente en la determinación cuantitativa de soluciones de iones metálicos de transición y compuestos orgánicos altamente conjugados, debido a que mide la interacción de las radiaciones electromagnéticas con átomos o moléculas. Esta técnica permite desarrollar métodos con las siguientes características:

(i) Amplio Campo de Aplicación; son muchas las especies que son activas en el visible, y muchas más las que con un tratamiento adecuado son capaces de formar especies coloridas.

(ii) Buena Exactitud y Precisión; en estas técnicas espectroscópicas es normal tener errores relativos del 1 al 3%, por lo cual se puede considerar que se tendrán resultados analíticos con un mínimo de incertidumbre si se procede en la forma correcta.

(iii) Facilidad y Conveniencia; aunque existen instrumentos altamente sofisticados, acoplados a computadoras y con sistemas ópticos y electrónicos de alta precisión, es posible

obtener resultados muy aceptables para análisis de rutina, con espectrofotómetros sencillos en el mercado, a un costo accesible.

Estos factores justifican su utilización en distintas áreas como: el control de calidad de pinturas, industria farmacéutica y análisis bioquímicos como determinar la glucosa en sangre, etc.

Para el uso de esta técnica en el desarrollo de métodos analíticos es necesario compuestos con grupos cromóforos, éstos son grupos insaturados que originan bandas de absorción electrónicas, como por ejemplo los grupos vinilo, carbonilo, fenilo, nitro. Además hay otro tipo de grupo denominado Auxocromos, éste es un grupo saturado con pares electrones libres que unido a un cromóforo altera tanto la posición como la intensidad de la banda de absorción de éste.

A raíz de esto pueden ocurrir dos tipos de fenómenos, el primero está relacionado con la longitud de onda, llamados efectos batocrómico e hipsocrómico, el primero también es llamado desplazamiento hacia el rojo, es decir el máximo de absorción se desplaza hacia longitudes de onda mayores. En cambio el efecto hipsocrómico llamado desplazamiento hacia el azul, el máximo de absorción se corre hacia longitudes de onda menores. El segundo de estos fenómenos está relacionado con la intensidad de absorbancia, hay dos tipos los efectos hipercrómico e hipocrómico son un incremento o disminución de la intensidad de una banda de absorción. Estos cuatro tipos de efectos pueden ser causados debido a la introducción de un sustituyente, cambio de solvente, pH o cualquier otra causa.

Las bandas de absorción en las regiones Ultravioleta y Visible que presentan los compuestos orgánicos se asocian con transiciones electrónicas en la capa de valencia. El carácter enlazante o antienlazante de estos orbitales es menos acentuado que el de los orbitales σ . Orbitales n describen pares electrónicos libres asociados con heteroátomos.

Energéticamente los orbitales se clasificarían como muestra en la Figura 61. En la Figura 61 se representan las transiciones posibles en una molécula. De acuerdo a este diagrama el orden energético de estas transiciones es: $n \rightarrow \pi^* < \pi \rightarrow \pi^* < n \rightarrow \sigma \ll \sigma \rightarrow \sigma^*$. A continuación se define cada una de ellas:

- (i) Transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$: Pertenece a la región espectral denominada UV lejano, este tipo de transiciones es de gran energía e intensidad, generalmente se

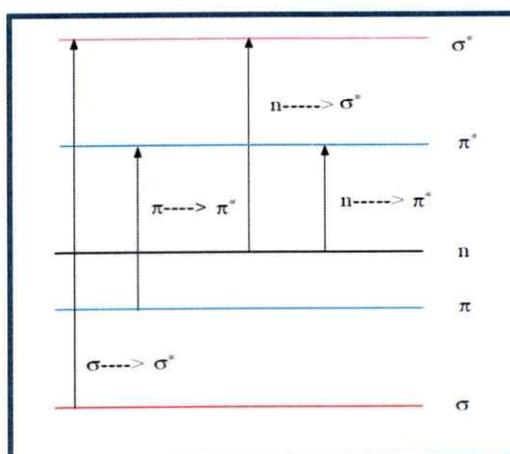


Figura 61. Diagrama de niveles energéticos para diferentes orbitales moleculares.

conocen como transiciones prohibidas. Compuestos que presentan estas transiciones son: hidrocarburos saturados es decir compuestos que únicamente poseen enlaces σ C-H o C-C como el metano, etano.

- (i) Transiciones $n \rightarrow \sigma^*$: Son propias de compuestos saturados con heteroátomos: S, Cl, Br, N. requiere menos energía que la transición anterior, las señales aparecen a los 200 [nm]. perteneciendo éstas a la región espectral UV Lejano, lo que hace en la mayoría de casos sean prohibidas.
- (ii) Transiciones $n \rightarrow \pi^*$: Estas transiciones se encuentran en moléculas insaturadas, que poseen heteroátomos; N, O, S. necesitan que la molécula proporcione los

electrones π , dan lugar a bandas débiles usualmente en la región UV cercana es por esto que en el espectro son desplazadas a longitudes de onda menores.

- (iii) Transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$: Se producen en moléculas orgánicas no saturadas, las cuales contienen electrones en los orbitales π , su intensidad es mayor que las bandas $n \rightarrow \pi^*$ a las que enmascaran con frecuencia.

Las dos últimas transiciones son donde se encuentra la mayoría de las aplicaciones de esta técnica, debido a que la energía necesaria para la transición, provoca la aparición de bandas de absorción en una región experimentalmente accesible, 200 a 700 nm. Se debe tomar en consideración entre mayor grande sea la energía que se requiere para la transición electrónica, menor es la longitud de onda, las energías de excitación en las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ son medianamente altas, correspondiendo entonces a la región UV (190 - 350 nm), en cambio la transición $n \rightarrow \pi^*$ requiere menor energía y mayor longitud de onda correspondiendo a la región visible del espectro (350 - 800 nm).

Esta técnica se basa principalmente en la medida de la absorbancia (A) o transmitancia (T) de las soluciones, para esto se coloca la muestra que se desea medir en cubetas transparentes, generalmente son de cuarzo, las cuales deben contar con un paso óptico de b cm. Los aspectos mencionados anteriormente, tienen una base cuantitativa en las leyes espectrofotométricas. Por lo general la absorbancia de una disolución es directamente proporcional a la concentración de la disolución, esto se conoce como la ley de Lambert-Beer.

$$A = a \cdot b \cdot C$$

Donde: A=absorbancia; a= absortividad; b=paso óptico y C= concentración. Se debe señalar que cuando la concentración está expresada en mol/L y el paso óptico es de 1cm, la absortividad "a" pasa a ser absortividad molar "ε".

La siguiente ecuación expresa la Ley de Lambert-Beer, relacionanda con otras las leyes espectrofotométricas, es decir la ley de Ley de Lambert-Bouguer, que define a la transmitancia, esta se relaciona con la radiación incidente "P₀" y la radiación transmitida "P₁". También se incluye a la Ley de Beer la cual describe la disminución exponencial de la energía radiante transmitida al incrementar la concentración.

$$A = -\log T = \frac{\log P_0}{P} = \epsilon \cdot b \cdot C$$

Cabe señalar que la ley de Lambert- Beer presenta desviaciones éstas se producen con soluciones que superan concentraciones 10² mol L⁻¹ lo que provoca una alteración en la capacidad absorbente de la especie. Otra desviación son las que ocurren cuando el analito interacciona, reacciona o se disocia con el disolvente ocasionando.

Cuando los espectros de absorbancia de los diversos componentes están muy cercanos entre sí, se produce el solapamiento entre ellos, obtenido un espectro con una sola banda que contiene a la suma de los espectros individuales. La absorción de radiación electromagnética es una propiedad aditiva. Es decir que si una muestra tiene una mezcla de analitos se obtendría una absorbancia total, de igual modo si se tienen dos celdas que tengan las mismas condiciones, es decir del mismo material y el mismo paso óptico, en una de ellas se encuentra un analito de la muestra con concentración C₁ y absortividad molar ε₁ y en la segunda se encuentra otro analito de la muestra pero con concentración C₂ y absortividad

molar ϵ_2 si se suman las absorbancias por separado de cada analito se obtiene la misma absorbancia total medida para la muestra de ambos, esto se conoce como ley de aditividades:

$$A_{\text{muestra}} = A_1 + A_2 + \dots + A_N = a \cdot b \cdot c$$

Por lo tanto la espectrofotometría de absorción UV-visible es muy apropiada para realizar análisis cuantitativos una vez conocida la naturaleza de la muestra, ya que la ley de Lambert-Beer se cumple muy bien. Incluso puede aplicarse normalmente la ley de aditividad de absorbancias.

4. Espectrofotometría de Fluorescencia

La fluorescencia es uno de los fenómenos luminiscentes que tienen ciertas moléculas capaces de absorber radiación de cierta longitud de onda. Estas especies químicas al absorber la radiación electromagnética, pasan del estado fundamental al estado excitado, luego estas especies se relajan hacia el estado fundamental y pueden hacerlo de diversas maneras, en el caso de fluorescencia la desactivación de las moléculas se lleva a cabo desde un estado excitado singulete, mientras que la fosforescencia lo hace desde un estado triplete. El resto de los procesos de desactivación son no radiativos: relajación vibracional, conversión interna, conversión externa, y cruce entre sistemas.

En las moléculas, los electrones apareados presentan diferente "spín" (giro) cuando están en el estado basal, que se le llama estado singulete fundamental. Cuando uno de los electrones de una molécula es excitado a un nivel de mayor energía, por ejemplo π a π^* , se forma un estado excitado. En el estado singulete excitado, el "spín" del electrón

promocionado continúa apareado con el electrón del estado fundamental, en cambio, en el estado triplete excitado los spines de los dos electrones están desapareados, en este caso los dos electrones tienen el mismo giro. Estos estados se representan en la Figura 62, donde las flechas representan la dirección del “spín”. Como en fluorescencia no hay cambio de “spín” al ocurrir la transición electrónica, ésta presenta una vida media muy corta ($<10^{-5}$ s).

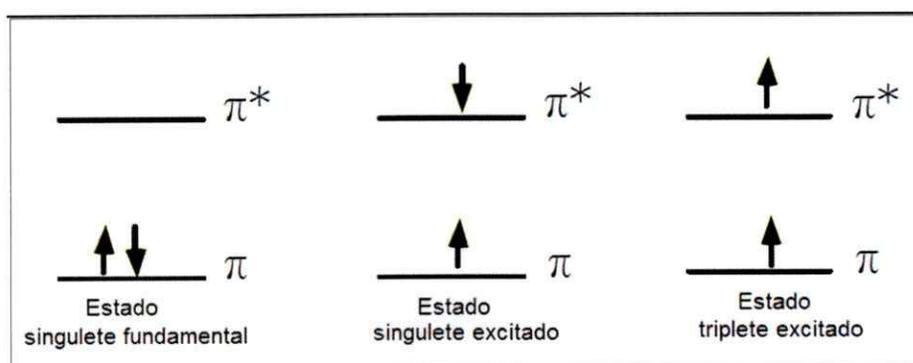


Figura 62: Representación de estados singlete y triplete excitados.

En la Figura 63 se presenta un diagrama de niveles de energía parciales para una molécula fotoluminiscente. La línea horizontal gruesa al inferior de la figura representa la energía del estado fundamental (S_0), las líneas gruesas superiores son los niveles de energía de los estados vibracionales de los tres estados electrónicos excitados, estado singlete excitado (S_1 y S_2), estado triplete excitado (T_1). Por otra parte en cada uno de los estados electrónicos hay una serie de niveles de energía vibracionales, representados por las líneas horizontales finas. La excitación de la molécula se puede producir por la absorción de dos bandas de radiación, la primera a una longitud de onda λ_1 ($S_0 \rightarrow S_1$) y la segunda a una longitud de onda más corta λ_2 ($S_0 \rightarrow S_2$). El proceso de excitación da como resultado la conversión de la molécula a cualquiera de los estados vibracionales excitados. Una molécula puede volver a su estado fundamental mediante varias etapas, en primer lugar el exceso de

energía vibracional se pierde inmediatamente como consecuencia de los choques entre las moléculas de analito excitadas y el solvente, este proceso se denomina Relajación Vibracional. También puede suceder que se pase a un estado electrónico de menor energía sin emitir radiación (Conversión Interna), que ocurre cuando los niveles de energía electrónicos están lo suficientemente cerca como para que haya un solapamiento de los niveles de energía vibracionales. El proceso de emisión de un fotón de S_1 a S_0 es la fluorescencia y ocurre inmediatamente después de la excitación. El Cruce entre Sistemas es un proceso en el cual se invierte el espín del electrón excitado y da como resultado un cambio de multiplicidad de la molécula, la desactivación posterior al estado basal se conoce como fosforescencia, éste es un proceso relativamente lento, ya que el tiempo de vida medio de un estado triplete excitado respecto a la emisión varía entre 10^{-4} y 10 s ó más. La probabilidad de que ocurra la excitación de una molécula del estado fundamental al estado triplete excitado es baja, considerándose una transición prohibida.

La fluorescencia permite realizar determinaciones analíticas con cierto grado de selectividad y límites de detección bastante más bajos que los métodos basados en absorción. La potencia de la emisión fluorescente es directamente proporcional a la concentración de analito, lo cual permite su utilización con fines analíticos. La naturaleza química del analito determina que tenga mayor o menor capacidad para absorber radiación a una determinada longitud de onda (λ_{ex}) y emitirla como radiación fluorescente. Respecto de los factores instrumentales, para una misma eficiencia de fluorescencia, a mayor potencia de luz incidente mayor será la potencia de fluorescencia. Actualmente se utilizan lámparas de xenón de descarga pulsada, que emiten luz policromática, por lo que se debe utilizar un monocromador (de excitación) que permite seleccionar la longitud de onda incidente desperdiciando la potencia que se emite a otras longitudes de onda.

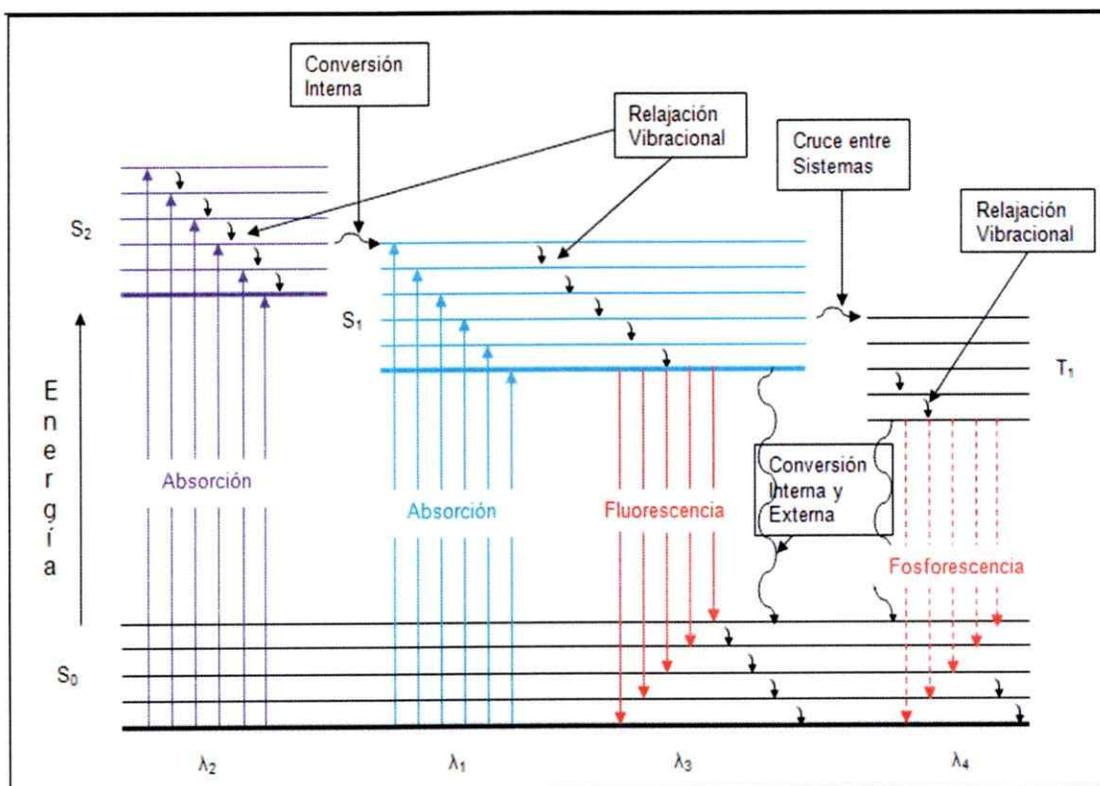


Figura 63: Diagrama de energía parcial para un sistema fotoluminiscente.

ANEXO II. PRESENTACIONES A CONGRESOS

- 2012: Preconcentración de Pb (II) al estado de complejo por poli (4-vinilpiridina) cuaternizada. XI Encuentro de Química Analítica y Ambiental. Antofagasta-Chile.
- 2011: Estudio de remoción de arsénico (V) por poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada. XVIII Jornadas Chilenas de Química. Termas de Chillán, Chillán-Chile.
- 2010: Screening de nitrocompuestos en presencia de Cr (VI) por poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada como fase sólida. X Encuentro de Química Analítica y Ambiental. Cón-Cón, Chile.
- 2009: Retención de Cromo (VI) por poli (4-vinilpiridina) N-alquil cuaternizada. IV Coloquio de Macromoléculas. División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química. Termas de Catillo, Parral-Chile.
- 2006: Estudio de la interacción de iones cromato y dicromato con poli (4-vinilpiridina) N-n-alquil cuaternizada. III Coloquio de Macromoléculas, División de Macromoléculas-Sociedad Chilena de Química. Tomé, Chile.
- 2006: Preconcentración de cromato y dicromato en poli (4-vinilpiridina) N-n-alquil cuaternizada como fase sólida. VIII Encuentro de Química Analítica y Ambiental. Antofagasta, Chile.

ANEXO III. PUBLICACIONES

- Toral M.I., Urzúa M., González-Navarrete J., Leiva A., Ríos H., Chromium retention properties of N-alkyl quaternized poly(4-vinylpyridine). *European Polymer Journal* 45 (2009) 730-737.